

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6615794号  
(P6615794)

(45) 発行日 令和1年12月4日 (2019. 12. 4)

(24) 登録日 令和1年11月15日 (2019. 11. 15)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 29/76 (2006. 01)

B O 1 J 29/89 (2006. 01)

B O 1 D 53/94 (2006. 01)

C O 1 B 39/48 (2006. 01)

F O 1 N 3/08 (2006. 01)

B O 1 J 29/76 Z A B A

B O 1 J 29/89 A

B O 1 D 53/94 4 O O

B O 1 D 53/94 2 2 2

C O 1 B 39/48

請求項の数 11 (全 49 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-573737 (P2016-573737)  
 (86) (22) 出願日 平成27年6月17日 (2015. 6. 17)  
 (65) 公表番号 特表2017-521241 (P2017-521241A)  
 (43) 公表日 平成29年8月3日 (2017. 8. 3)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/036255  
 (87) 国際公開番号 W02015/195819  
 (87) 国際公開日 平成27年12月23日 (2015. 12. 23)  
 審査請求日 平成30年6月14日 (2018. 6. 14)  
 (31) 優先権主張番号 62/013, 847  
 (32) 優先日 平成26年6月18日 (2014. 6. 18)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 62/081, 243  
 (32) 優先日 平成26年11月18日 (2014. 11. 18)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 米国 (US)

(73) 特許権者 505470786  
 ビーエーエスエフ コーポレーション  
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州、O  
 7 9 3 2、フローラム パーク、パーク  
 アヴェニュー、1 0 0  
 (74) 代理人 100114890  
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ  
 ンハルト  
 (74) 代理人 100098501  
 弁理士 森田 拓  
 (74) 代理人 100116403  
 弁理士 前川 純一  
 (74) 代理人 100135633  
 弁理士 二宮 浩康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モレキュラーシーブ触媒組成物、触媒複合体、システム、及び方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ケイ素原子とアルミニウム原子のゼオライト骨格材料を含む S C R 触媒であって、こ  
 で、前記ケイ素原子の一部が 4 価の金属で同形置換されており、かつ前記触媒が、C u  
 、F e、C o、N i、L a、C e、M n、V、A g 及びそれらの組合せから選択される金  
 属で促進されており、前記ゼオライト骨格材料が C H A であり、前記ゼオライト骨格材料  
 が 1 ~ 3 0 0 の範囲のシリカ / アルミナのモル比を有し、前記ゼオライト骨格材料が、ケ  
 イ素原子の 4 価の金属の原子に対する数で測定して、5 ~ 2 0 の範囲のシリカ / 4 価の金  
 属比を有し、前記 4 価の金属が T i を含み、前記ゼオライト骨格材料はリン原子を含まな  
 い、前記 S C R 触媒。

## 【請求項 2】

前記シリカ / アルミナ比が、1 ~ 5 0 の範囲にある、請求項 1 に記載の触媒。

## 【請求項 3】

0 . 0 0 0 1 ~ 1 0 0 0 の範囲の 4 価の金属 / アルミナ比を有する、請求項 1 に記載の  
 触媒。

## 【請求項 4】

前記 4 価の金属 / アルミナ比が、0 . 0 1 ~ 1 0 の範囲にある、請求項 3 に記載の触媒  
 。

## 【請求項 5】

前記 4 価の金属 / アルミナ比が、0 . 0 1 ~ 2 の範囲にある、請求項 4 に記載の触媒。

## 【請求項 6】

前記ゼオライト骨格材料が、12以下の環サイズを有する、請求項1に記載の触媒。

## 【請求項 7】

前記ゼオライト骨格材料がd6rユニットを含む、請求項6に記載の触媒。

## 【請求項 8】

前記触媒が、Cu、Fe及びそれらの組合せで促進されている、請求項1に記載の触媒。

## 【請求項 9】

前記触媒が、NO<sup>+</sup>の形成を促進するのに有効である、請求項1に記載の触媒。

## 【請求項 10】

窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)を選択的に還元する方法であって、NO<sub>x</sub>を含有する排気ガス流を、請求項1から9までのいずれか1項に記載の触媒に接触させることを含む、前記方法。

## 【請求項 11】

アンモニアを含有する排気ガス流と、前記排気ガス流中のアンモニアの少なくとも一部を分解するのに有効である請求項1から9までのいずれか1項に記載の触媒とを含む排気ガス処理システム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、一般的に、選択的接触還元材料、選択的接触還元複合体の分野、及び選択的に窒素酸化物を還元する方法に関する。より具体的には、本発明の実施形態は、モレキュラーシーブの結晶の凝集体(agglomeration)を包含する球状粒子を含むSCR触媒材料に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

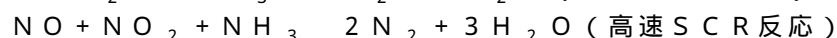
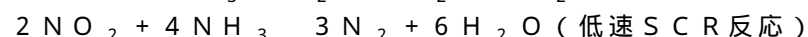
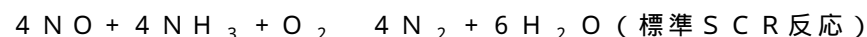
窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)の有害成分は、時間とともに大気汚染を引き起こしている。NO<sub>x</sub>は、内燃機関エンジン(例えば自動車及びトラック)、燃焼設備(例えば、天然ガス、石油又は石炭で加熱される発電所)並びに硝酸製造プラントなどからの排気ガスに含まれる。

## 【0003】

NO<sub>x</sub>含有ガス混合物の処理には様々な方法が用いられてきた。1つのタイプの処理に含まれるのが窒素酸化物の接触還元である。(1)一酸化炭素、水素又は低級炭化水素を還元剤として用いる非選択的還元プロセスと、(2)アンモニア又はアンモニア前駆体を還元剤として用いる選択的還元プロセスとの2つのプロセスがある。選択的還元プロセスでは、少量の還元剤を用いて窒素酸化物の高度な除去を達成することができる。

## 【0004】

選択的還元プロセスは、SCRプロセス(選択的接触還元)と呼ばれる。このSCRプロセスで用いられるのは、大気中酸素の存在下でのアンモニアによる窒素酸化物の接触還元であって、主に窒素及びスチームの形成を伴う：



## 【0005】

SCRプロセスで用いられる触媒は、理想的には、水熱条件下で、例えば200～600又はそれ以上の広い使用温度条件にわたって良好な触媒活性を保持することができなければならない。実際に、水熱条件は、スートフィルター、すなわち、粒子の除去に使用される排気ガス処理システムのコンポーネントの再生中などにしばしば発生する。

## 【0006】

ゼオライトなどのモレキュラーシーブは、酸素の存在下でのアンモニア、尿素又は炭化

10

20

30

40

50

水素などの還元剤による窒素酸化物の選択的接触還元（ＳＣＲ）に使用されてきた。ゼオライトは、相当に均一な細孔径を有する結晶性材料であって、この細孔の大きさの範囲は、ゼオライトの種類並びにゼオライト格子中に含まれるカチオンの種類及び量に応じて、直径約３～１０オングストロームである。８環細孔開口部及び二重六環二次構造ユニットを有するゼオライト、特にケージ様構造を有するゼオライトは、近年ＳＣＲ触媒としての使用に関心が見いだされている。これらの特性を有する特定の種類のゼオライトはチャバサイト（ＣＨＡ）であり、これは、その３次元多孔性によってアクセス可能な８員環細孔開口部（～３．８オングストローム）を有する小孔ゼオライトである。ケージ様構造が、４つの環によって二重六環構造ユニットが連結されることで生じる。

#### 【０００７】

10

金属で促進されたゼオライト触媒、例えば、なかでも鉄で促進されたゼオライト触媒及び銅で促進されたゼオライト触媒が、アンモニアによる窒素酸化物の選択的接触還元用に知られている。鉄で促進されたゼオライトベータが、アンモニアによる窒素酸化物の選択的還元のための有効な商業触媒であった。残念なことに、例えば局所的に７００を超える温度でのストフィルターの再生中に示される過酷な水熱条件下では、金属で促進された多くのゼオライトの活性が低下し始めることがわかった。この低下は、ゼオライトの脱アルミニウム化ひいてはゼオライト内での金属含有活性中心の結果的な損失にしばしば起因する。

#### 【０００８】

20

ＣＨＡ構造型を有する、金属で促進された、特に銅で促進されたアルミノシリケートゼオライトは、近年、含窒素還元剤を用いたリーンバーンエンジンにおける窒素酸化物のＳＣＲ用触媒として高い関心を集めている。それというのも、米国特許第７，６０１，６６２号明細書(United States Patent Number 7,601,662)に記載されているように、これらの材料は、優れた水熱耐久性と一っしょに広い温度窓を有しているからである。米国特許第７，６０１，６６２号明細書に記載されている金属で促進されたゼオライトが発見される前は、文献が示すに、金属で促進された多数のゼオライトが特許文献及び科学文献においてＳＣＲ触媒として使用するために提案されてきたが、提案された各々の材料には、以下の欠点の１つ又は両方があった：（１）低温、例えば３５０以下での窒素酸化物の不十分な変換；（２）ＳＣＲによる窒素酸化物の変換における触媒活性の著しい低下によってはっきりと示される不十分な水熱安定性。

30

#### 【０００９】

したがって、米国特許第７，６０１，６６２号明細書に記載される発明は、低温での窒素酸化物の変換及び６５０を超える温度での水熱劣化後のＳＣＲ触媒活性の保持を提供する材料を提供するという切迫した未解決の課題を設定していた。

#### 【００１０】

現行の触媒が優れた特性を示すにもかかわらず、ＳＣＲ反応中の $N_2O$ 生成量(make)を減少させる要望が絶えずある。それに応じて、現行の技術に比べて改善された $NO_x$ 変換効率及びより低い $N_2O$ 生成量を伴うＳＣＲ触媒が必要とされている。

#### 【００１１】

##### 要約

40

本発明の第１の態様は、選択的接触還元（ＳＣＲ）材料に関する。第１の実施形態では、選択的接触還元材料は、モレキュラーシーブの結晶の凝集体を包含する球状粒子を含み、ここで、球状粒子は、約０．５～約５ミクロンの範囲のメジアン粒径を有する。

#### 【００１２】

第２の実施形態では、第１の実施形態のＳＣＲ触媒材料が改変され、ここで、モレキュラーシーブは $d6r$ ユニットを含む。

#### 【００１３】

第３の実施形態では、第１及び第２の実施形態のＳＣＲ触媒材料が改変され、ここで、モレキュラーシーブは、ＡＥＩ、ＡＦＴ、ＡＦＸ、ＣＨＡ、ＥＡＢ、ＥＭＴ、ＥＲＩ、ＦＡＵ、ＧＭＥ、ＪＳＲ、ＫＦＩ、ＬＥＶ、ＬＴＬ、ＬＴＮ、ＭＯＺ、ＭＳＯ、ＭＷＷ、Ｏ

50

F F、S A S、S A T、S A V、S B S、S B T、S F W、S S F、S Z R、T S C、W E N及びそれらの組合せからなる群から選択される構造型を有する。

【0014】

第4の実施形態では、第1から第3の実施形態のS C R触媒材料が改変され、ここで、モレキュラーシーブは、A E I、A F T、A F X、C H A、E A B、E R I、K F I、L E V、S A S、S A T及びS A Vから選択される構造型を有する。

【0015】

第5の実施形態では、第1から第4の実施形態のS C R触媒材料が改変され、ここで、モレキュラーシーブは、A E I、C H A及びA F Xから選択される構造型を有する。

【0016】

第6の実施形態では、第1から第5の実施形態のS C R触媒材料が改変され、ここで、モレキュラーシーブは、C H A構造型を有する。

【0017】

第7の実施形態では、第1から第6の実施形態のS C R触媒材料が改変され、ここで、C H A構造型を有するモレキュラーシーブは、アルミノシリケートゼオライト、ボロシリケート、ガロシリケート、S A P O、A l P O、M e A P S O及びM e A P Oから選択される。

【0018】

第8の実施形態では、第1から第7の実施形態のS C R触媒材料が改変され、ここで、C H A構造型を有するモレキュラーシーブは、S S Z - 13、S S Z - 62、天然チャバサイト、ゼオライトK - G、L i n d e D、L i n d e R、L Z - 218、L Z - 235、L Z - 236、Z K - 14、S A P O - 34、S A P O - 44、S A P O - 47及びZ Y T - 6からなる群から選択される。

【0019】

第9の実施形態では、第1から第8の実施形態のS C R触媒材料が改変され、ここで、モレキュラーシーブは、S S Z - 13及びS S Z - 62から選択される。

【0020】

第10の実施形態では、第1から第9の実施形態のS C R触媒材料が改変され、ここで、モレキュラーシーブは、C u、F e、C o、N i、L a、C e、M n、V、A g及びそれらの組合せから選択される金属で促進されている。

【0021】

第11の実施形態では、第1から第10の実施形態のS C R触媒材料が改変され、ここで、モレキュラーシーブは、C u、F e及びそれらの組合せから選択される金属で促進されている。

【0022】

第12の実施形態では、第1から第11の実施形態のS C R触媒材料が改変され、ここで、S C R触媒材料は、200 ~ 600 の温度で還元剤の存在下に窒素酸化物の選択的接触還元を触媒するのに有効である。

【0023】

第13の実施形態では、第6の実施形態のS C R触媒材料が改変され、ここで、C H A構造型を有するモレキュラーシーブは、10 ~ 100 の範囲のシリカ / アルミナ比を有する。

【0024】

第14の実施形態では、第10及び第11の実施形態のS C R触媒材料が改変され、ここで、金属は、酸化物ベースで約0.1 ~ 約10質量%の範囲の量で存在する。

【0025】

第15の実施形態では、第1から第14の実施形態のS C R触媒材料が改変され、ここで、球状粒子は、約1.2 ~ 約3.5ミクロンの範囲のメジアン粒径を有する。

【0026】

第16の実施形態では、第1から第15の実施形態のS C R触媒材料が改変され、こ

10

20

30

40

50

で、結晶は、約 1 ~ 約 250 nm の範囲の結晶サイズを有する。

【0027】

第 17 の実施形態では、第 1 から第 16 の実施形態の S C R 触媒材料が改変され、ここで、結晶は、約 100 ~ 約 250 nm の範囲の結晶サイズを有する。

【0028】

第 18 の実施形態では、第 1 から第 17 の実施形態の S C R 触媒材料が改変され、ここで、S C R 触媒材料はウォッシュコートの形態をとる。

【0029】

第 19 の実施形態では、第 18 の実施形態の S C R 触媒材料が改変され、ここで、ウォッシュコートは、基材上に堆積された層である。

10

【0030】

第 20 の実施形態では、第 19 の実施形態の S C R 触媒材料が改変され、ここで、基材はフィルターを含む。

【0031】

第 21 の実施形態では、第 20 の実施形態の S C R 触媒材料が改変され、ここで、フィルターは、ウォールフロー型フィルターである。

【0032】

第 22 の実施形態では、第 20 の実施形態の S C R 触媒材料が改変され、ここで、フィルターは、フローズルー型フィルターである。

【0033】

20

第 23 の実施形態では、第 1 から第 22 の実施形態の S C R 触媒材料が改変され、ここで、球状粒子の少なくとも 80 % が、0.5 ~ 2.5 ミクロンの範囲のメジアン粒径を有する。

【0034】

第 24 の実施形態では、第 1 から第 23 の実施形態の S C R 触媒材料が改変され、ここで、モレキュラーシーブは、ケイ素原子とアルミニウム原子のゼオライト骨格材料を含み、ここで、ケイ素原子の一部は 4 価の金属で同形置換されている。

【0035】

第 25 の実施形態では、第 24 の実施形態の S C R 触媒材料が改変され、ここで、モレキュラーシーブは、Cu、Fe、Co、Ni、La、Ce、Mn、V、Ag 及びそれらの組合せから選択される金属で促進されている。

30

【0036】

第 26 の実施形態では、第 24 及び第 25 の実施形態の S C R 触媒材料が改変され、ここで、4 価の金属は 4 価の遷移金属を含む。

【0037】

第 27 の実施形態では、第 24 から第 26 の実施形態の S C R 触媒材料が改変され、ここで、4 価の遷移金属は、Ti、Zr、Hf、Ge 及びそれらの組合せからなる群から選択される。

【0038】

第 28 の実施形態では、第 24 から第 27 の実施形態の S C R 触媒材料が改変され、ここで、4 価の遷移金属は Ti を含む。

40

【0039】

本発明の第 2 の態様は、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を選択的に還元する方法に関する。第 29 の実施形態では、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を選択的に還元する方法は、 $\text{NO}_x$  を含有する排気ガス流を、モレキュラーシーブの結晶の凝集体を包含する球状粒子を含む S C R 触媒材料と接触させることを含み、ここで、球状粒子は、約 0.5 ~ 約 5 ミクロンの範囲のメジアン粒径を有する。他の実施形態では、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を選択的に還元する方法は、 $\text{NO}_x$  を含有する排気ガス流を、第 1 から第 28 の実施形態の S C R 触媒材料と接触させることを含む。

【0040】

50

本発明の第3の態様は、 $\text{NO}_x$ を含有するリーンバーンエンジンからの排気ガスを処理するためのシステムに関する。第30の実施形態では、 $\text{NO}_x$ を含有するリーンバーンエンジンからの排気ガスを処理するためのシステムは、第1から第28の実施形態のSCR触媒材料と、少なくとも1つの他の排気ガス処理コンポーネントとを含む。

【0041】

第31の実施形態は、ケイ素原子とアルミニウム原子のゼオライト骨格材料を含み、ここで、ケイ素原子の一部が4価の金属で同形置換されており、かつ触媒がCu、Fe、Co、Ni、La、Ce、Mn、V、Ag及びそれらの組合せから選択される金属で促進されているSCR触媒に関する。

【0042】

第32の実施形態では、第31の実施形態のSCR触媒が改変され、ここで、4価の金属は4価の遷移金属を含む。

【0043】

第33の実施形態では、第31及び第32の実施形態のSCR触媒が改変され、ここで、4価の遷移金属は、Ti、Zr、Hf、Ge及びそれらの組合せからなる群から選択される。

【0044】

第34の実施形態では、第31から第33の実施形態のSCR触媒が改変され、ここで、4価の遷移金属はTiを含む。

【0045】

第35の実施形態では、第31から第34の実施形態のSCR触媒複合が改変され、ここで、シリカ/アルミナ比は、1～300の範囲にある。

【0046】

第36の実施形態では、第31から第35の実施形態のSCR触媒複合が改変され、ここで、シリカ/アルミナ比は、1～50の範囲にある。

【0047】

第37の実施形態では、第31から第36の実施形態のSCR触媒複合体が改変され、ここで、4価の金属/アルミナ比は、0.0001～1000の範囲にある。

【0048】

第38の実施形態では、第31から第37の実施形態のSCR触媒が改変され、ここで、4価の金属/アルミナ比は、0.01～10の範囲にある。

【0049】

第39の実施形態では、第31から第38の実施形態のSCR触媒が改変され、ここで、4価の金属/アルミナ比は、0.01～2の範囲にある。

【0050】

第40の実施形態では、第31から第39の実施形態のSCR触媒が改変され、ここで、シリカ/4価の金属比は、1～100の範囲にある。

【0051】

第41の実施形態では、第31から第40の実施形態のSCR触媒が改変され、ここで、シリカ/4価の金属比は、5～20の範囲にある。

【0052】

第42の実施形態では、第31から第41の実施形態のSCR触媒が改変され、ここで、ゼオライト骨格材料は、12以下の環サイズを有する。

【0053】

第43の実施形態では、第31から第42の実施形態のSCR触媒が改変され、ここで、ゼオライト骨格材料はd6rユニットを含む。

【0054】

第44の実施形態では、第31から第43の実施形態のSCR触媒が改変され、ここで、ゼオライト骨格材料は、AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、EMT、ERI、FAU、GME、JSR、KFI、LEV、LTL、LTN、MOZ、MSO、MWW、

10

20

30

40

50

OFF、SAS、SAT、SAV、SBS、SBT、SFW、SSF、SZR、TSC、WEN及びそれらの組合せから選択される。

【0055】

第45の実施形態では、第31から第44の実施形態のSCR触媒が改変され、ここで、ゼオライト骨格材料は、AEI、CHA、AFX、ERI、KFI、LEV及びそれらの組合せから選択される。

【0056】

第46の実施形態では、第31から第45の実施形態のSCR触媒が改変され、ここで、ゼオライト骨格材料は、AEI、CHA及びAFXから選択される。

【0057】

第47の実施形態では、第31から第46の実施形態のSCR触媒が改変され、ここで、ゼオライト骨格材料はCHAである。

【0058】

第48の実施形態では、第31から第47の実施形態のSCR触媒が改変され、ここで、触媒は、Cu、Fe及びそれらの組合せで促進されている。

【0059】

第49の実施形態では、第31から第48の実施形態のSCR触媒が改変され、ここで、触媒は、NO<sup>+</sup>の形成を促進するのに有効である。

【0060】

第50の実施形態では、第31から第49の実施形態のSCR触媒が改変されるが、ただし、ゼオライト骨格はリン原子を含まない。

【0061】

本発明の追加的な態様の実施形態は、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)を選択的に還元する方法に関する。第51の実施形態では、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)を選択的に還元する方法は、NO<sub>x</sub>を含有する排気ガス流を、第31から第50の実施形態の触媒と接触させることを含む。

【0062】

本発明の更なる態様の実施形態は、排気ガス処理システムに関する。第52の実施形態では、排気ガス処理システムは、アンモニアを含有する排気ガス流と、第31から第50の実施形態に従った触媒とを含む。

【0063】

別の態様では、第53の実施形態は、アンモニアの存在下でのNO<sub>x</sub>の選択的接触還元用の触媒としての第1から第50の実施形態のいずれかの触媒の使用に関する。

【0064】

第54の実施形態は、アンモニアと窒素酸化物との反応を促進して150 ~ 600の温度範囲にわたり選択的に窒素とH<sub>2</sub>Oを形成させるSCR触媒材料と、酸化数IVを有する遷移金属を含むアンモニア貯蔵材料とを含むSCR触媒複合体に関し、このSCR触媒材料は、400以上でアンモニアを貯蔵するのに有効であり、400での最小NH<sub>3</sub>貯蔵量は0.1g/Lである。

【0065】

第55の実施形態では、第54の実施形態のSCR触媒複合体が改変され、ここで、遷移金属は、Ti、Ce、Zr、Hf、Ge及びそれらの組合せからなる群から選択される。

【0066】

第56の実施形態では、第54及び第55の実施形態のSCR触媒体が改変され、ここで、SCR触媒材料は、アンモニア貯蔵材料で同形置換されている。

【0067】

第57の実施形態では、第54及び第55の実施形態のSCR触媒複合体が改変され、ここで、アンモニア貯蔵材料は、SCR触媒材料中に分散されている。

【0068】

10

20

30

40

50

第 58 の実施形態では、第 54 及び第 55 の実施形態の S C R 触媒複合体が改変され、ここで、アンモニア貯蔵材料は、S C R 触媒材料上の層として分散されている。

【0069】

第 59 の実施形態では、第 54 及び第 55 の実施形態の S C R 触媒複合体が改変され、ここで、アンモニア貯蔵材料と S C R 触媒材料とは、ゾーン形成されて配置されている。

【0070】

第 60 の実施形態では、第 59 の実施形態の S C R 触媒複合体が改変され、ここで、アンモニア貯蔵材料は、S C R 触媒材料の上流にある。

【0071】

第 61 の実施形態では、第 54 及び第 55 の実施形態の S C R 触媒複合体が改変され、ここで、S C R 触媒材料は、アンモニア貯蔵材料でイオン交換されている。

10

【0072】

第 62 の実施形態では、第 54 から第 61 の実施形態の S C R 触媒複合体が改変され、ここで、S C R 触媒材料は、フィルター上に配置されている。

【0073】

第 63 の実施形態では、第 62 の実施形態の S C R 触媒複合体が改変され、ここで、フィルターは、ウォールフロー型フィルターである。

【0074】

第 64 の実施形態では、第 62 の実施形態の S C R 触媒複合体が改変され、ここで、フィルターは、フロースルー型フィルターである。

20

【0075】

第 65 の実施形態では、第 54 から第 64 の実施形態の S C R 触媒複合体が改変され、ここで、S C R 触媒材料は、モレキュラーシーブ、混合酸化物、及び活性化された耐火性金属酸化物担体のうちの 1 つ以上を含む。

【0076】

第 66 の実施形態では、第 65 の実施形態の S C R 触媒複合体が改変され、ここで、混合酸化物は、Fe / チタニア、Fe / アルミナ、Mg / チタニア、Mg / アルミナ、Mn / アルミナ、Mn / チタニア、Cu / チタニア、Ce / Zr、Ti / Zr、バナジウム / チタニア及びそれらの混合物から選択される。

【0077】

30

第 67 の実施形態では、第 65 及び第 66 の実施形態の S C R 触媒複合体が改変され、ここで、混合酸化物は、バナジウム / チタニアを含み、かつタングステンで安定化されている。

【0078】

第 68 の実施形態では、第 65 の実施形態の S C R 触媒複合体が改変され、ここで、モレキュラーシーブは、ケイ素原子、リン原子及びアルミニウム原子の骨格を有する。

【0079】

第 69 の実施形態では、第 68 の実施形態の S C R 触媒複合体が改変され、ここで、シリカ / アルミナ比は、1 ~ 300 の範囲にある。

【0080】

40

第 70 の実施形態では、第 68 及び第 69 の実施形態の S C R 触媒複合体が改変され、ここで、シリカ / アルミナ比は、1 ~ 50 の範囲にある。

【0081】

第 71 の実施形態では、第 68 から第 70 の実施形態の S C R 触媒複合体が改変され、ここで、アルミナ / 4 価の金属比は、1 : 10 ~ 10 : 1 の範囲にある。

【0082】

第 72 の実施形態では、第 68 から第 71 の実施形態の S C R 触媒複合体が改変され、ここで、ケイ素イオンの一部分は、アンモニア貯蔵材料の金属で同形置換されている。

【0083】

第 73 の実施形態では、第 65 の実施形態の S C R 触媒複合体が改変され、ここで、モ

50



レキュラーシーブは、12以下の環サイズを有する。

【0084】

第72の実施形態では、第65から第73の実施形態のSCR触媒複合体が改変され、ここで、モレキュラーシーブは、MFI、BEA、AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、EMT、ERI、FAU、GME、JSR、KFI、LEV、LTL、LTN、MOZ、MSO、MWW、OFF、SAS、SAT、SAV、SBS、SBT、SFW、SSF、SZR、TSC、WEN及びそれらの組合せからなる群から選択される構造型を有する。

【0085】

第73の実施形態では、第72の実施形態のSCR触媒複合体が改変され、ここで、モレキュラーシーブは、MFI、BEA、CHA、AEI、AFX、ERI、KFI、LEV及びそれらの組合せからなる群から選択される構造型を有する。

10

【0086】

第74の実施形態では、第73の実施形態のSCR触媒複合体が改変され、ここで、モレキュラーシーブは、AEI、CHA、AFX及びそれらの組合せからなる群から選択される構造型を有する。

【0087】

第75の実施形態では、第54から第74の実施形態のSCR触媒複合体が改変され、ここで、SCR触媒材料は、Cu、Fe、Co、Ni、La、Ce、Mn、V、Ag及びそれらの組合せから選択される金属で促進されている。

20

【0088】

第76の実施形態では、第54から第74の実施形態のSCR触媒複合体が改変され、ここで、SCR触媒材料は、Cu、Fe及びそれらの組合せで促進されている。

【0089】

第77の実施形態では、第65の実施形態のSCR触媒複合体が改変され、ここで、モレキュラーシーブは、SSZ-13、SSZ-39又はSAPO-34を含む。

【0090】

第78の実施形態では、第65の実施形態のSCR触媒複合体が改変され、ここで、活性化された耐火性金属酸化物担体は、アルミナ、セリア、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカ-アルミナ、ジルコニア-アルミナ、チタニア-アルミナ、ランタナ-アルミナ、ランタナ-ジルコニア-アルミナ、バリア-アルミナ、バリア-ランタナ-アルミナ、バリア-ランタナ-ネオジミア-アルミナ、アルミナ-クロミア、アルミナ-セリア、ジルコニア-シリカ、チタニア-シリカ、又はジルコニア-チタニア、及びそれらの組合せから選択される。

30

【0091】

第79の実施形態では、第78の実施形態のSCR触媒複合体が改変され、ここで、活性化された耐火性金属酸化物担体は、Cu、Fe、Co、Ni、La、Ce、Mn、V、Ag及びそれらの組合せからなる群から選択される金属で交換されている。

【0092】

第80の実施形態では、第65の実施形態のSCR触媒複合体が改変され、ここで、遷移金属はTiを含む。

40

【0093】

第81の実施形態では、第80の実施形態のSCR触媒複合体が改変され、ここで、アルミナ/チタン比は、1:10~10:1の範囲にある。

【0094】

本発明の更なる態様は方法に関する。第82の実施形態では、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )の選択的な還元とアンモニアの貯蔵とを同時に行う方法は、 $\text{NO}_x$ を含有する排気ガス流を、第54から第81の実施形態のSCR触媒複合体と接触させることを含む。

【0095】

第83の実施形態では、第82の実施形態の方法が改変され、ここで、排気ガス流の酸

50

素含有率は1～30%であり、かつ排気ガス流の含水率は1～20%である。

【0096】

本発明の更なる態様は、SCR触媒複合体に関する。第84の実施形態では、SCR触媒複合体は、アンモニアと窒素酸化物との反応を効果的に促進して200～600の温度範囲にわたり選択的に窒素とH<sub>2</sub>Oを形成させるSCR触媒材料（ここで、SCR触媒材料はSSZ-13を含む）と、Tiを含むアンモニア貯蔵材料とを含み、このアンモニア貯蔵材料は、400以上でアンモニアを貯蔵するのに有効である。

【図面の簡単な説明】

【0097】

【図1】図1は、1つ以上の実施形態によるSCR触媒材料の断面の概略を示す図である。 10

【図2】図2は、1つ以上の実施形態によるSCR触媒複合体の部分断面図を示す図である。

【図3】図3は、1つ以上の実施形態によるSCR触媒複合体の部分断面図を示す図である。

【図4A】図4Aは、ウォールフロー型フィルター基材の斜視図を示す図である。

【図4B】図4Bは、ウォールフロー型フィルター基材の一部の破断図を示す図である。

【図5】図5は、実施例による触媒材料の結晶形態を示すSEM画像を示す図である。

【図6】図6は、比較例による触媒材料の結晶形態を示すSEM画像を示す図である。

【図7】図7は、実施例による触媒のNO<sub>x</sub>変換率を比較する棒グラフを示す図である。 20

【図8】図8は、実施例による触媒のN<sub>2</sub>O生成量を比較する棒グラフを示す図である。

【図9】図9は、実施例による触媒のNO<sub>x</sub>変換率を比較するグラフを示す図である。

【図10】図10は、実施例による触媒のN<sub>2</sub>O生成量を比較するグラフを示す図である。

【図11】図11は、実施例による触媒のNH<sub>3</sub>スリップ20ppmでのNO<sub>x</sub>変換率を比較する棒グラフを示す図である。

【図12】図12は、実施例による触媒のATR分析を示す図である。

【図13】図13は、実施例による触媒のFTIR分析を示す図である。

【図14】図14は、実施例による触媒のFTIR分析を示す図である。

【図15】図15は、実施例による材料の走査型電子顕微鏡画像を示す図である。 30

【図16】図16は、実施例による触媒のNO<sub>x</sub>変換率を比較する図である。

【図17】図17は、実施例による触媒のNO<sub>x</sub>変換率を比較する図である。

【図18A】図18Aは、実施例による材料の走査型電子顕微鏡画像を示す図である。

【図18B】図18Bは、実施例による材料の走査型電子顕微鏡画像を示す図である。

【図19】図19は、実施例による触媒のウォッシュコート多孔度測定を示す図である。

【図20】図20は、実施例による触媒のNH<sub>3</sub>吸収を比較する図である。

【図21】図21は、実施例による触媒のNH<sub>3</sub>吸収を比較する図である。

【図22】図22は、実施例による触媒のNH<sub>3</sub>吸収を比較する図である。

【図23】図23は、実施例による触媒のNH<sub>3</sub>吸収を比較する図である。

【図24】図24は、実施例による触媒のNH<sub>3</sub>吸収を比較する図である。 40

【発明を実施するための形態】

【0098】

詳細な説明

本発明のいくつかの例示的な実施形態を説明する前に、本発明は、以下の説明に記載される構成又はプロセスステップの詳細に限定されないことを理解されたい。本発明は、他の実施形態が可能であり、かつ様々な手法で実施又は実行されることが可能である。

【0099】

政令により、軽量車及び大型車に対するNO<sub>x</sub>削減技術の使用が義務づけられている。尿素を用いたNO<sub>x</sub>の選択的接触還元（SCR）が、NO<sub>x</sub>制御のための効率的で支配的な排出制御技術である。政令を満たすために、現行のCu-SSZ-13系のベンチマー 50

ク技術と比較して改善された性能を有するSCR触媒が必要である。現行のCu-SSZ-13系のベンチマーク技術に比べて改善されたNO<sub>x</sub>変換効率及びより低いN<sub>2</sub>O生成量を有するSCR触媒材料が提供される。SCR触媒材料は、アンモニアと窒素酸化物との反応を効果的に促進して200～600の温度範囲にわたり選択的に窒素とH<sub>2</sub>Oを形成させる。

【0100】

本発明の実施形態は、モレキュラーシーブの結晶の凝集体を包含する球状粒子を含む選択的接触還元材料に関する。意想外にも、モレキュラーシーブの結晶の凝集体を有する球状粒子が、排気ガス浄化触媒成分において、とりわけSCR触媒材料として特に適していることがわかった。

10

【0101】

本開示において使用される用語に関しては、以下の定義づけを行っている。

【0102】

本明細書で使用される「触媒」又は「触媒組成物」又は「触媒材料」との用語は、反応を促進する材料を指す。

【0103】

本明細書で使用される「触媒物品」又は「触媒複合体」との用語は、所望の反応を促進するために使用される要素を指す。例えば、触媒物品又は触媒複合体は、触媒種、例えば触媒組成物を含有するウォッシュコートを基材上に有してよい。

【0104】

本明細書で使用される「選択的接触還元」(SCR)との用語は、含窒素還元剤を用いて窒素酸化物を二窒素(N<sub>2</sub>)に還元する接触プロセスを指す。

20

【0105】

本明細書で使用される「FTIR」との用語は、フーリエ変換赤外分光法を指し、これは、固体、液体又は気体の吸収、放出、光伝導性又はラマン散乱の赤外スペクトルを得るために使用される技術である。

【0106】

本明細書で使用される「ATR」との用語は、減衰全反射分光法を指し、これは、赤外分光法、特にFTIRと共に使用されるサンプリング技術であり、こうして、サンプルを更なる調製なしに固体状態又は液体状態で直接検査することが可能になる。

30

【0107】

1つ以上の実施形態によれば、選択的接触還元触媒材料は、モレキュラーシーブの結晶の凝集体を包含する球状粒子を含み、ここで、球状粒子は、約0.5～約5ミクロンの範囲のメジアン粒径を有する。

【0108】

本明細書で使用される「モレキュラーシーブ」との用語は、ゼオライトなどの骨格材料及び他の骨格材料(例えば同形置換された材料)を指し、これらは触媒として使用される1種以上の助触媒金属と一緒に粒子状であってよい。モレキュラーシーブは、酸素イオンの広範な3次元ネットワークに基づく材料であって、一般的に四面体型サイトを包含し、かつ平均細孔径が20以下の、実質的に均一な細孔分布を有する。細孔の大きさは、環の大きさによって規定される。本明細書で使用される「ゼオライト」との用語は、ケイ素原子とアルミニウム原子を含むモレキュラーシーブの具体例を指す。1つ以上の実施形態によれば、モレキュラーシーブをその構造型によって定義することは、ゼオライト材料と同じ構造型を有する構造型並びにSAPO、ALPO及びMeAPO材料などの任意のあらゆる同一構造型の骨格材料を含むことを意図するものと理解されたい。

40

【0109】

より特定の実施形態では、アルミノシリケートゼオライト構造型の参照は、骨格中に置換されたリン又は他の金属を含まないモレキュラーシーブに材料を限定する。しかしながら、念のため、本明細書で使用される「アルミノシリケートゼオライト」との用語は、SAPO、ALPO及びMeAPO材料のようなアルミノホスフェート材料は除外し、また

50

「ゼオライト」とのより広義の用語は、アルミノシリケート及びアルミノホスフェートを含むことを意図する。ゼオライトは、かなり均一な細孔径を有する結晶性材料であって、この細孔の大きさの範囲は、ゼオライトの種類並びにゼオライト格子中に含まれるカチオンの種類及び量に応じて、直径約3～10オングストロームである。ゼオライトは、一般的に、2以上のシリカ/アルミナ(SAR)モル比を有する。

【0110】

「アルミノホスフェート」との用語は、アルミニウム原子とリン酸原子を含むモレキュラーシーブの別の具体例を指す。アルミノホスフェートは、かなり均一な細孔径を有する結晶性材料である。

【0111】

一般的に、モレキュラーシーブ、例えばゼオライトは、頂点共有 $\text{TO}_4$ 四面体(ここで、Tは、Al又はSi、又は任意にPである)から構成される開放3次元骨格構造を有するアルミノシリケートと定義される。アニオン性骨格の電荷とバランスをとるカチオンが骨格酸素と緩く結合し、かつ残りの細孔容積は水分子で満たされる。非骨格カチオンは、一般的に交換可能であり、かつ水分子は除去可能である。

【0112】

例示的な実施形態では、モレキュラーシーブは同形置換されていてよい。本明細書で使用される「ゼオライト骨格」及び「ゼオライト骨格材料」との用語は、モレキュラーシーブの具体例を指し、これはさらにケイ素原子とアルミニウム原子を含む。本発明の実施形態によれば、モレキュラーシーブは、ケイ素(Si)イオンとアルミニウム(Al)イオンのゼオライト骨格材料を含み、ここで、ケイ素原子の一部分は4価の金属で同形置換されている。特定の実施形態では、骨格はリン(P)原子を含まない。

【0113】

本明細書で使用される「同形置換される(た)」及び「同形置換」との用語は、結晶構造中に有意に変化がなく鉱物中の1つの元素が別の元素に置換されていることを指す。相互に入れ替わることができる元素は、一般的に、類似のイオン半径及び原子価状態を有する。1つ以上の実施形態では、ケイ素原子の一部分は4価の金属で同形置換されている。換言すれば、ゼオライト骨格材料中のケイ素原子の一部分は4価の金属で置き換えられている。そのような同形置換は、ゼオライト骨格材料の結晶構造を有意には変えない。

【0114】

本明細書で使用される「4価の金属」との用語は、その原子価(最外電子殻)における共有化学結合に利用可能な4つの電子を持つ状態を有する金属を指す。4価の金属は、ゲルマニウム(Ge)並びに周期律表の第4族に位置する遷移金属、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)及びハフニウム(Hf)を含む。1つ以上の実施形態では、4価の金属は、Ti、Zr、Hf、Ge及びそれらの組合せから選択される。特定の実施形態では、4価の金属はTiを含む。

【0115】

他の実施形態では、ケイ素原子の一部分が、酸化数IVを有する遷移金属で同形置換されている。理論に縛られることを意図するものではないが、形式的酸化数IVを有する元素の存在が、高温でのアンモニア貯蔵を増大させるのに役立つと考えられる。1つ以上の実施形態では、酸化数IVを有する遷移金属は、酸化物の形態であってもよく又はSCR触媒材料に実質的に埋め込まれていてもよい。本明細書で使用される「酸化数IVを有する遷移金属」との用語は、その原子価(最外電子殻)における共有化学結合に利用可能な4つの電子を持つ状態を有する金属を指す。酸化数IVを有する遷移金属は、ゲルマニウム(Ge)、セリウム(Ce)並びに周期律表の第4族に位置する遷移金属、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)及びハフニウム(Hf)を含む。1つ以上の実施形態では、酸化数IVを有する遷移金属は、Ti、Ce、Zr、Hf、Ge及びそれらの組合せから選択される。特定の実施形態では、酸化数IVを有する遷移金属はTiを含む。

【0116】

1つ以上の実施形態では、ゼオライト骨格材料は、 $\text{MO}_4/\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ 四面体(

10

20

30

40

50

ここで、Mは4価の金属である)を含み、また共通の酸素原子によって結合されて3次元ネットワークを形成する。同形置換された4価の金属は、四面体原子( $MO_4$ )としてゼオライト骨格材料中に埋め込まれている。そのとき、この同形置換された四面体ユニットは、ケイ素及びアルミニウムの四面体ユニットと一緒にゼオライト材料の骨格を形成する。特定の実施形態では、4価の金属はチタンを含み、かつゼオライト骨格材料は、 $TiO_4/SiO_4/AlO_4$ 四面体を含む。したがって、1つ以上の実施形態では、触媒は、ケイ素原子とアルミニウム原子のゼオライト骨格を含み、ここで、ケイ素原子の一部はチタンで同形置換されている。

#### 【0117】

1つ以上の実施形態の同形置換されたゼオライト骨格材料は、 $MO_4/(SiO_4)/AlO_4$ 四面体(ここで、Mは4価の金属である)の剛性ネットワークによって形成されるボイドの形状に従って主に区別される。

10

#### 【0118】

1つ以上の実施形態では、モレキュラーシーブは、 $SiO_4/AlO_4$ 四面体を含み、かつ共通の酸素原子によって結合されて3次元ネットワークを形成する。他の実施形態では、モレキュラーシーブは、 $SiO_4/AlO_4/PO_4$ 四面体を含む。1つ以上の実施形態のモレキュラーシーブは、 $(SiO_4)/AlO_4$ 又は $SiO_4/AlO_4/PO_4$ 四面体の剛性ネットワークによって形成されるボイドの形状に従って主に区別される。ボイドへの入口は、入口開口部を形成する原子に関して6、8、10又は12個の環原子から形成される。1つ以上の実施形態では、モレキュラーシーブは、12以下、例えば6、8、10及び12といった環サイズを有する。

20

#### 【0119】

1つ以上の実施形態によれば、モレキュラーシーブは、構造が同定される骨格トポロジーに基づいてよい。典型的には、ゼオライトの任意の構造型、例えばABW、ACO、AEI、AEL、AEN、AET、AFG、AFI、AFN、AFO、AFR、AFS、AFT、AFX、AFY、AHT、ANA、APC、APD、AST、ASV、ATN、ATO、ATS、ATT、ATV、AWO、AWW、BCT、BEA、BEC、BIK、BOG、BPH、BRE、CAN、CAS、SCO、CFI、SGF、CGS、CHA、CHI、CLO、CON、CZP、DAC、DDR、DFO、DFT、DOH、DON、EAB、EDI、EMT、EON、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、FAU、FER、FRA、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFR、IHW、ISV、ITE、ITH、ITW、IWR、IWW、JBW、KFI、LAU、LEV、LIO、LIT、LOS、LOV、LTA、LTL、LTN、MAR、MAZ、MEI、MEL、MEP、MER、MFI、MFS、MON、MOR、MOZ、MSO、MTF、MTN、MTT、MTW、MWW、NAB、NAT、NES、NON、NPO、NSI、OBW、OFF、OSI、OSO、OWE、PAR、PAU、PHI、PON、RHO、RON、RRO、RSN、RTE、RTH、RUT、RWR、RWY、SAO、SAS、SAT、SAV、SBE、SBS、SBT、SFE、SFF、SFG、SFH、SFN、SFO、SGT、SOD、SOS、SSY、STF、STI、STT、TER、THO、TON、TSC、UEI、UFI、UOZ、USI、UTL、VET、VFI、VNI、VSV、WIE、WEN、YUG、ZONの構造型又はそれらの組合せを使用することができる。

30

40

#### 【0120】

1つ以上の実施形態では、モレキュラーシーブは、8環小孔アルミノシリケートゼオライトを含む。本明細書で使用する「小孔」とは、約5オングストローム未満である、例えば~3.8オングストロームのオーダーでの細孔開口部を指す。「8環」ゼオライトとの文言は、8環細孔開口部及び二重六環二次構造ユニットを有し、かつ4つの環によって二重六環構造ユニットが連結されることで生じるケージ様構造を有するゼオライトを指す。ゼオライトは、二次構造ユニット(SBU)と複合構造ユニット(CBU)とから構成され、かつ数多くの異なる骨格構造で現れる。二次構造ユニットは、16個までの四面体

50

原子を含有し、かつ非キラルである。複合構造ユニットは、アキラルである必要はなく、かつ骨格全体を構築するのに必ずしも使用できるとは限らない。例えば、ゼオライトの一群は、その骨格構造中に単一の4環(s 4 r)複合構造ユニットを有する。4環における「4」は、四面体のケイ素原子とアルミニウム原子の位置を示し、かつ酸素原子は、四面体原子間に配置される。他の複合構造ユニットは、例えば、単一の6環(s 6 r)ユニット、二重4環(d 4 r)ユニット及び二重6環(d 6 r)ユニットを含む。d 4 rユニットは、2つのs 4 rユニットをつなげることによって作り出される。d 6 rユニットは、2つのs 6 rユニットをつなげることによって作り出される。d 6 rユニットには、12個の四面体原子がある。d 6 r二次構造ユニットを有するゼオライト構造型は、A E I、A F T、A F X、C H A、E A B、E M T、E R I、F A U、G M E、J S R、K F I、L E V、L T L、L T N、M O Z、M S O、M W W、O F F、S A S、S A T、S A V、S B S、S B T、S F W、S S F、S Z R、T S C及びW E Nを含む。

10

#### 【0121】

1つ以上の実施形態では、モレキュラーシーブはd 6 rユニットを含む。理論に縛られることを意図するものではないが、1つ以上の実施形態では、d 6 rユニットは、NO<sup>+</sup>の形成を促進すると考えられる。したがって、1つ以上の実施形態では、モレキュラーシーブは、A E I、A F T、A F X、C H A、E A B、E M T、E R I、F A U、G M E、J S R、K F I、L E V、L T L、L T N、M O Z、M S O、M W W、O F F、S A S、S A T、S A V、S B S、S B T、S F W、S S F、S Z R、T S C、W E N及びそれらの組合せから選択される構造型を有する。他の特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、C H A、A E I、A F X、E R I、K F I、L E V及びそれらの組合せからなる群から選択される構造型を有する。さらに特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、C H A、A E I及びA F Xから選択される構造型を有する。1つ以上の非常に特定の実施形態では、モレキュラーシーブはC H A構造型を有する。

20

#### 【0122】

ゼオライト系チャバサイトは、近似式： $(Ca, Na_2, K_2, Mg)Al_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$  (例えば水和カルシウムアルミニウムシリケート)を有するゼオライト群の天然に存在するテクトシリケート鉱物を含む。ゼオライト系チャバサイトの3つの合形成態が、1973年にJohn Wiley & Sonsにより出版されたD. W. Breck著「Zeolite Molecular Sieves」に記載されており、これを参照することにより本明細書に組み込む。Breckによって報告された3つの合形成態は、ゼオライトK-G (J. Chem. Soc, p. 2822 (1956), Barrer et. alに記載)；ゼオライトD (英国特許出願公開第868,846号明細書(British Patent No. 868,846) (1961年)に記載)；及びゼオライトR (米国特許第3,030,181号明細書(U.S. Patent No. 3,030,181)に記載)であり、これらを参照することにより本明細書に組み込む。ゼオライト系チャバサイトの別の合形成態であるSSZ-13の合成は、米国特許第4,544,538号明細書(U.S. Pat. No. 4,544,538)に記載されており、これを参照することにより本明細書に組み込む。チャバサイト結晶構造を有するモレキュラーシーブの合形成態であるシリコアルミノホスフェート34(SAPO-34)の合成は、米国特許第4,440,871号明細書(U.S. Patent 4,440,871)及び第7,264,789号明細書(U.S. Patent No. 7,264,789)に記載されており、これらを参照することにより本明細書に組み込む。チャバサイト構造を有するさらに別の合成モレキュラーシーブであるSAPO-44を製造する方法が、米国特許第6,162,415号明細書(U.S. Patent No. 6,162,415)に記載されており、これを参照することにより本明細書に組み込む。

30

40

#### 【0123】

1つ以上の実施形態では、モレキュラーシーブは、すべてのアルミノシリケート、ポロシリケート、ガロシリケート、MeAPSO及びMeAPO組成物を含んでよい。これらは、SSZ-13、SSZ-62、天然チャバサイト、ゼオライトK-G、Linde D、Linde R、LZ-218、LZ-235、LZ-236、ZK-14、SAP

50

O - 3 4、S A P O - 4 4、S A P O - 4 7、Z Y T - 6、C u S A P O - 3 4、C u S A P O - 4 4 及び C u S A P O - 4 7 を包含するが、それらに限定されない。

【 0 1 2 4 】

アルミノシリケートモレキュラーシーブのアルミナに対するシリカの比（シリカ／アルミナ比）は、広い範囲にわたって変化してよい。1つ以上の実施形態では、モレキュラーシーブは、2～300の範囲、例えば5～250；5～200；5～100；及び5～50といった範囲のシリカ／アルミナモル比（SAR）を有する。1つ以上の特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、10～200、10～100、10～75、10～60及び10～50；15～100、15～75、15～60及び15～50；20～100、20～75、20～60及び20～50の範囲のシリカ／アルミナモル比（SAR）を有する。より特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、前項のSAR範囲のいずれかを有し、モレキュラーシーブの球状粒子は、約0.5～約5ミクロン、より具体的には、約1.0～約3.5ミクロンの範囲のメジアン粒径を有し、かつモレキュラーシーブの個々の結晶は、約100～約250nmの範囲の結晶サイズを有する。

10

【 0 1 2 5 】

4価の金属でのケイ素の同形置換が、ゼオライト骨格材料のシリカ／アルミナ比に影響を及ぼすことになりうる。1つ以上の実施形態では、モレキュラーシーブは4価の金属で同形置換されており、かつ2～300の範囲、例えば5～250；5～200；5～100；及び5～50といった範囲のシリカ／アルミナモル比（SAR）を有する。1つ以上の特定の実施形態では、第1と第2のモレキュラーシーブは、独立して、10～200、10～100、10～75、10～60及び10～50；15～100、15～75、15～60及び15～50；20～100、20～75、20～60及び20～50の範囲のシリカ／アルミナモル比（SAR）を有する。

20

【 0 1 2 6 】

モレキュラーシーブが4価の金属で同形置換されている実施形態では、4価の金属／アルミナ比は、非常に広い範囲にわたって変化してよい。この比は原子比であり、モル比ではないことに留意されたい。1つ以上の実施形態では、アルミナに対する4価の金属の比（4価の金属／アルミナ比）は、0.0001～10000の範囲、例えば0.0001～10000、0.001～1000及び0.01～10といった範囲にある。他の実施形態では、4価の金属／アルミナ比は、0.01～10の範囲、例えば0.01～10、0.01～5、0.01～2及び0.01～1といった範囲にある。特定の実施形態では、4価の金属／アルミナ比は、0.01～2の範囲にある。

30

【 0 1 2 7 】

モレキュラーシーブが4価の金属で同形置換されている特定の実施形態では、4価の金属はチタンを含み、かつチタニア／アルミナ比は、0.0001～10000の範囲、例えば0.0001～10000、0.001～1000及び0.01～10といった範囲にある。他の実施形態では、チタニア／アルミナ比は、0.01～10の範囲、例えば0.01～10、0.01～5、0.01～2及び0.01～1といった範囲にある。特定の実施形態では、チタニア／アルミナ比は、0.01～2の範囲にある。

【 0 1 2 8 】

シリカ／4価の金属比は、広い範囲にわたって変化してよい。この比は原子比であり、モル比ではないことに留意されたい。1つ以上の実施形態では、シリカ／4価の金属比は、1～100の範囲、例えば1～50、1～30、1～25、1～20、5～20及び10～20といった範囲にある。特定の実施形態では、シリカ／4価の金属比は、約15である。1つ以上の実施形態では、4価の金属はチタンを含み、かつシリカ／チタニア比は、1～100の範囲、例えば1～50、1～30、1～25、1～20、5～20及び10～20といった範囲にある。特定の実施形態では、シリカ／チタニア比は、約15である。

40

【 0 1 2 9 】

助触媒金属：

50

1つ以上の実施形態のモレキュラーシーブは、続けて、鉄、銅、コバルト、ニッケル、セリウム又は白金族金属などの1つ以上の助触媒金属でイオン交換されていてよい。ゼオライト並びに関連するマイクロポラス材料及びメソポラス材料の合成は、ゼオライト材料の構造型によって異なるが、しかし典型的には、合成ゲルを形成するためにいくつかの成分（例えばシリカ、アルミナ、リン、アルカリ金属、有機テンプレートなど）の組合せを必要とし、これが水熱結晶化されて最終生成物を形成する。構造指向剤は、有機物、すなわちテトラエチルアンモニウムヒドロキシド（TEAOH）、又は無機カチオン、すなわち、 $\text{Na}^+$ 又は $\text{K}^+$ の形態をとってもよい。結晶化の間、四面体ユニットはSDAの周りで組織化して所望の骨格を形成し、かつSDAはゼオライト結晶の細孔構造内にしばしば埋め込まれる。1つ以上の実施形態では、モレキュラーシーブの結晶化は、構造指向剤/テンプレート、結晶核又は元素の添加によって得ることができる。場合によっては、結晶化は、100 未満の温度で行うことができる。

#### 【0130】

本明細書で使用される「促進される（た）」との用語は、モレキュラーシーブに固有の不純物とは対照的に、モレキュラーシーブに意図的に添加される（た）成分を指す。したがって、助触媒は、意図的に添加された助触媒を有さない触媒と比較して、触媒の活性を高めるために意図的に添加される。窒素酸化物のSCRを促進するために、1つ以上の実施形態では、適切な金属がモレキュラーシーブ中に交換導入される。1つ以上の実施形態によれば、モレキュラーシーブは、Cu、Fe、Co、Ni、La、Ce、Mn、V、Ag及びそれらの組合せから選択される金属で促進される。特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、Cu、Fe及びそれらの組合せで促進される。

#### 【0131】

酸化物として計算されるモレキュラーシーブの助触媒金属含有率は、1つ以上の実施形態では、少なくとも約0.1質量%であり、揮発分を含まないことをベースに報告される。特定の実施形態では、助触媒金属はCuを含み、かつCuOとして計算されるCu含有率は、揮発分を含まない酸化物ベースで報告される焼成済モレキュラーシーブの全質量をそのつど基準として、約10質量%までの範囲内にあり、例えば9、8、7、6、5、4、3、2、1、0.5及び0.1質量%である。特定の実施形態では、CuOとして計算されるCu含有率は、約2～約5質量%の範囲内にある。より特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、SARとCu含有率とのこの特定の組合せを有し、モレキュラーシーブの球状粒子は、約0.5～約5ミクロン、より具体的には約1.2～約3.5ミクロンの範囲のメジアン粒径を有し、かつモレキュラーシーブの個々の結晶は、約100～約250nmの範囲の結晶サイズを有する。

#### 【0132】

2～300のSARを有する特定のモレキュラーシーブについて、Cu含有率は、揮発分を含まない酸化物ベースで報告される焼成済モレキュラーシーブの全質量をそのつど基準として、0.1～10質量%、又は0.5～8質量%、又は0.8～6質量%、又は1～4質量%、又はさらに2～3質量%の範囲にあってよい。より特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、SARとCu含有率とのこの特定の組合せを有し、モレキュラーシーブの球状粒子は、約0.5～約5ミクロン、より具体的には約1.2～約3.5ミクロンの範囲のメジアン粒径を有し、かつモレキュラーシーブの個々の結晶は、約100～約250nmの範囲の結晶サイズを有する。

#### 【0133】

5～250のSARを有する特定のモレキュラーシーブについて、Cu含有率は、揮発分を含まない酸化物ベースで報告される焼成済モレキュラーシーブの全質量をそのつど基準として、0.1～10質量%、又は0.5～8質量%、又は0.8～6質量%、又は1～4質量%、又はさらに2～3質量%の範囲にあってよい。より特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、SARとCu含有率とのこの特定の組合せを有し、モレキュラーシーブの球状粒子は、約0.5～約5ミクロン、より具体的には約1.2～約3.5ミクロンの範囲のメジアン粒径を有し、かつモレキュラーシーブの個々の結晶は、約100～約



250 nmの範囲の結晶サイズを有する。

【0134】

5～200のSARを有する特定のモレキュラーシーブについて、Cu含有率は、揮発分を含まない酸化物ベースで報告される焼成済モレキュラーシーブの全質量をそのつど基準として、0.1～10質量%、又は0.5～8質量%、又は0.8～6質量%、又は1～4質量%、又はさらに2～3質量%の範囲にあってよい。より特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、SARとCu含有率とのこの特定の組合せを有し、モレキュラーシーブの球状粒子は、約0.5～約5ミクロン、より具体的には約1.2～約3.5ミクロンの範囲のメジアン粒径を有し、かつモレキュラーシーブの個々の結晶は、約100～約250 nmの範囲の結晶サイズを有する。

10

【0135】

5～100のSARを有する特定のモレキュラーシーブについて、Cu含有率は、揮発分を含まない酸化物ベースで報告される焼成済モレキュラーシーブの全質量をそのつど基準として、0.1～10質量%、又は0.5～8質量%、又は0.8～6質量%、又は1～4質量%、又はさらに2～3質量%の範囲にあってよい。より特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、SARとCu含有率とのこの特定の組合せを有し、モレキュラーシーブの球状粒子は、約0.5～約5ミクロン、より具体的には約1.2～約3.5ミクロンの範囲のメジアン粒径を有し、かつモレキュラーシーブの個々の結晶は、約100～約250 nmの範囲の結晶サイズを有する。

【0136】

20

5～50のSARを有する特定のモレキュラーシーブについて、Cu含有率は、揮発分を含まない酸化物ベースで報告される焼成済モレキュラーシーブの全質量をそのつど基準として、0.1～10質量%、又は0.5～8質量%、又は0.8～6質量%、又は1～4質量%、又はさらに2～3質量%の範囲にあってよい。より特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、SARとCu含有率とのこの特定の組合せを有し、モレキュラーシーブの球状粒子は、約0.5～約5ミクロン、より具体的には約1.2～約3.5ミクロンの範囲のメジアン粒径を有し、かつモレキュラーシーブの個々の結晶は、約100～約250 nmの範囲の結晶サイズを有する。

【0137】

10～250のSARを有する特定のモレキュラーシーブについて、Cu含有率は、揮発分を含まない酸化物ベースで報告される焼成済モレキュラーシーブの全質量をそのつど基準として、0.1～10質量%、又は0.5～8質量%、又は0.8～6質量%、又は1～4質量%、又はさらに2～3質量%の範囲にあってよい。より特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、SARとCu含有率とのこの特定の組合せを有し、モレキュラーシーブの球状粒子は、約0.5～約5ミクロン、より具体的には約1.2～約3.5ミクロンの範囲のメジアン粒径を有し、かつモレキュラーシーブの個々の結晶は、約100～約250 nmの範囲の結晶サイズを有する。

30

【0138】

10～200のSARを有する特定のモレキュラーシーブについて、Cu含有率は揮発分を含まない酸化物ベースで報告される焼成済モレキュラーシーブの全質量をそのつど基準として、0.1～10質量%、又は0.5～8質量%、又は0.8～6質量%、又は1～4質量%、又はさらに2～3質量%の範囲にあってよい。より特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、SARとCu含有率とのこの特定の組合せを有し、モレキュラーシーブの球状粒子は、約0.5～約5ミクロン、より具体的には約1.2～約3.5ミクロンの範囲のメジアン粒径を有し、かつモレキュラーシーブの個々の結晶は、約100～約250 nmの範囲の結晶サイズを有する。

40

【0139】

10～100のSARを有する特定のモレキュラーシーブについて、Cu含有率は、揮発分を含まない酸化物ベースで報告される焼成済モレキュラーシーブの全質量をそのつど基準として、0.1～10質量%、又は0.5～8質量%、又は0.8～6質量%、又は

50

1 ~ 4 質量%、又はさらに 2 ~ 3 質量%の範囲にあってよい。より特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、SARとCu含有率とのこの特定の組合せを有し、モレキュラーシーブの球状粒子は、約 0.5 ~ 約 5 ミクロン、より具体的には約 1.2 ~ 約 3.5 ミクロンの範囲のメジアン粒径を有し、かつモレキュラーシーブの個々の結晶は、約 100 ~ 約 250 nm の範囲の結晶サイズを有する。

【0140】

10 ~ 75 の SAR を有する特定のモレキュラーシーブについて、Cu 含有率は揮発分を含まない酸化物ベースで報告される焼成済モレキュラーシーブの全質量をそのつど基準として、0.1 ~ 10 質量%、又は 0.5 ~ 8 質量%、又は 0.8 ~ 6 質量%、又は 1 ~ 4 質量%、又はさらに 2 ~ 3 質量%の範囲にあってよい。より特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、SARとCu含有率とのこの特定の組合せを有し、モレキュラーシーブの球状粒子は、約 0.5 ~ 約 5 ミクロン、より具体的には約 1.2 ~ 約 3.5 ミクロンの範囲のメジアン粒径を有し、かつモレキュラーシーブの個々の結晶は、約 100 ~ 約 250 nm の範囲の結晶サイズを有する。

10

【0141】

10 ~ 60 の SAR を有する特定のモレキュラーシーブについて、Cu 含有率は、揮発分を含まない酸化物ベースで報告される焼成済モレキュラーシーブの全質量をそのつど基準として、0.1 ~ 10 質量%、又は 0.5 ~ 8 質量%、又は 0.8 ~ 6 質量%、又は 1 ~ 4 質量%、又はさらに 2 ~ 3 質量%の範囲にあってよい。より特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、SARとCu含有率とのこの特定の組合せを有し、モレキュラーシーブの球状粒子は、約 0.5 ~ 約 5 ミクロン、より具体的には約 1.2 ~ 約 3.5 ミクロンの範囲のメジアン粒径を有し、かつモレキュラーシーブの個々の結晶は、約 100 ~ 約 250 nm の範囲の結晶サイズを有する。

20

【0142】

10 ~ 50 の SAR を有する特定のモレキュラーシーブについて、Cu 含有率は、揮発分を含まない酸化物ベースで報告される焼成済モレキュラーシーブの全質量をそのつど基準として、0.1 ~ 10 質量%、又は 0.5 ~ 8 質量%、又は 0.8 ~ 6 質量%、又は 1 ~ 4 質量%、又はさらに 2 ~ 3 質量%の範囲にあってよい。より特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、SARとCu含有率とのこの特定の組合せを有し、モレキュラーシーブの球状粒子は、約 0.5 ~ 約 5 ミクロン、より具体的には約 1.2 ~ 約 3.5 ミクロンの範囲のメジアン粒径を有し、かつモレキュラーシーブの個々の結晶は、約 100 ~ 約 250 nm の範囲の結晶サイズを有する。

30

【0143】

15 ~ 100 の SAR を有する特定のモレキュラーシーブについて、Cu 含有率は、揮発分を含まない酸化物ベースで報告される焼成済モレキュラーシーブの全質量をそのつど基準として、0.1 ~ 10 質量%、又は 0.5 ~ 8 質量%、又は 0.8 ~ 6 質量%、又は 1 ~ 4 質量%、又はさらに 2 ~ 3 質量%の範囲にあってよい。より特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、SARとCu含有率とのこの特定の組合せを有し、モレキュラーシーブの球状粒子は、約 0.5 ~ 約 5 ミクロン、より具体的には約 1.2 ~ 約 3.5 ミクロンの範囲のメジアン粒径を有し、かつモレキュラーシーブの個々の結晶は、約 100 ~ 約 250 nm の範囲の結晶サイズを有する。

40

【0144】

15 ~ 75 の SAR を有する特定のモレキュラーシーブについて、Cu 含有率は揮発分を含まない酸化物ベースで報告される焼成済モレキュラーシーブの全質量をそのつど基準として、0.1 ~ 10 質量%、又は 0.5 ~ 8 質量%、又は 0.8 ~ 6 質量%、又は 1 ~ 4 質量%、又はさらに 2 ~ 3 質量%の範囲にあってよい。より特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、SARとCu含有率とのこの特定の組合せを有し、モレキュラーシーブの球状粒子は、約 0.5 ~ 約 5 ミクロン、より具体的には約 1.2 ~ 約 3.5 ミクロンの範囲のメジアン粒径を有し、かつモレキュラーシーブの個々の結晶は、約 100 ~ 約 250 nm の範囲の結晶サイズを有する。

50

## 【 0 1 4 5 】

15 ~ 60 の S A R を有する特定のモレキュラーシープについて、C u 含有率は、揮発分を含まない酸化物ベースで報告される焼成済モレキュラーシープの全質量をそのつど基準として、0 . 1 ~ 1 0 質量%、又は 0 . 5 ~ 8 質量%、又は 0 . 8 ~ 6 質量%、又は 1 ~ 4 質量%、又はさらに 2 ~ 3 質量%の範囲にあってよい。より特定の実施形態では、モレキュラーシープは、S A R と C u 含有率とのこの特定の組合せを有し、モレキュラーシープの球状粒子は、約 0 . 5 ~ 約 5 ミクロン、より具体的には約 1 . 2 ~ 約 3 . 5 ミクロンの範囲のメジアン粒径を有し、かつモレキュラーシープの個々の結晶は、約 1 0 0 ~ 約 2 5 0 n m の範囲の結晶サイズを有する。

## 【 0 1 4 6 】

10

15 ~ 50 の S A R を有する特定のモレキュラーシープについて、C u 含有率は、揮発分を含まない酸化物ベースで報告される焼成済モレキュラーシープの全質量をそのつど基準として、0 . 1 ~ 1 0 質量%、又は 0 . 5 ~ 8 質量%、又は 0 . 8 ~ 6 質量%、又は 1 ~ 4 質量%、又はさらに 2 ~ 3 質量%の範囲にあってよい。より特定の実施形態では、モレキュラーシープは、S A R と C u 含有率とのこの特定の組合せを有し、モレキュラーシープの球状粒子は、約 0 . 5 ~ 約 5 ミクロン、より具体的には約 1 . 2 ~ 約 3 . 5 ミクロンの範囲のメジアン粒径を有し、かつモレキュラーシープの個々の結晶は、約 1 0 0 ~ 約 2 5 0 n m の範囲の結晶サイズを有する。

## 【 0 1 4 7 】

20

20 ~ 100 の S A R を有する特定のモレキュラーシープについて、C u 含有率は、揮発分を含まない酸化物ベースで報告される焼成済モレキュラーシープの全質量をそのつど基準として、0 . 1 ~ 1 0 質量%、又は 0 . 5 ~ 8 質量%、又は 0 . 8 ~ 6 質量%、又は 1 ~ 4 質量%、又はさらに 2 ~ 3 質量%の範囲にあってよい。より特定の実施形態では、モレキュラーシープは、S A R と C u 含有率とのこの特定の組合せを有し、モレキュラーシープの球状粒子は、約 0 . 5 ~ 約 5 ミクロン、より具体的には約 1 . 2 ~ 約 3 . 5 ミクロンの範囲のメジアン粒径を有し、かつモレキュラーシープの個々の結晶は、約 1 0 0 ~ 約 2 5 0 n m の範囲の結晶サイズを有する。

## 【 0 1 4 8 】

30

20 ~ 75 の S A R を有する特定のモレキュラーシープについて、C u 含有率は、揮発分を含まない酸化物ベースで報告される焼成済モレキュラーシープの全質量をそのつど基準として、0 . 1 ~ 1 0 質量%、又は 0 . 5 ~ 8 質量%、又は 0 . 8 ~ 6 質量%、又は 1 ~ 4 質量%、又はさらに 2 ~ 3 質量%の範囲にあってよい。より特定の実施形態では、モレキュラーシープは、S A R と C u 含有率とのこの特定の組合せを有し、モレキュラーシープの球状粒子は、約 0 . 5 ~ 約 5 ミクロン、より具体的には約 1 . 2 ~ 約 3 . 5 ミクロンの範囲のメジアン粒径を有し、かつモレキュラーシープの個々の結晶は、約 1 0 0 ~ 約 2 5 0 n m の範囲の結晶サイズを有する。

## 【 0 1 4 9 】

40

20 ~ 60 の S A R を有する特定のモレキュラーシープについて、C u 含有率は、揮発分を含まない酸化物ベースで報告される焼成済モレキュラーシープの全質量をそのつど基準として、0 . 1 ~ 1 0 質量%、又は 0 . 5 ~ 8 質量%、又は 0 . 8 ~ 6 質量%、又は 1 ~ 4 質量%、又はさらに 2 ~ 3 質量%の範囲にあってよい。より特定の実施形態では、モレキュラーシープは、S A R と C u 含有率とのこの特定の組合せを有し、モレキュラーシープの球状粒子は、約 0 . 5 ~ 約 5 ミクロン、より具体的には約 1 . 2 ~ 約 3 . 5 ミクロンの範囲のメジアン粒径を有し、かつモレキュラーシープの個々の結晶は、約 1 0 0 ~ 約 2 5 0 n m の範囲の結晶サイズを有する。

## 【 0 1 5 0 】

50

20 ~ 50 の S A R を有する特定のモレキュラーシープについて、C u 含有率は、揮発分を含まない酸化物ベースで報告される焼成済モレキュラーシープの全質量をそのつど基準として、0 . 1 ~ 1 0 質量%、又は 0 . 5 ~ 8 質量%、又は 0 . 8 ~ 6 質量%、又は 1 ~ 4 質量%、又はさらに 2 ~ 3 質量%の範囲にあってよい。より特定の実施形態では、モ

レキュラーシーブは、SARとCu含有率とのこの特定の組合せを有し、モレキュラーシーブの球状粒子は、約0.5～約5ミクロン、より具体的には約1.2～約3.5ミクロンの範囲のメジアン粒径を有し、かつモレキュラーシーブの個々の結晶は、約100～約250nmの範囲の結晶サイズを有する。

#### 【0151】

理論に縛られることを意図するものではないが、モレキュラーシーブが4価の金属で同形置換されている場合、4価の金属は四面体原子としてゼオライト骨格中に埋め込まれており、構造的にも電子的にも活性助触媒金属中心に密接に結合することができると考えられる。1つ以上の実施形態では、助触媒金属を、同形置換されたモレキュラーシーブ内へとイオン交換されてよい。特定の実施形態では、銅を、同形置換されたモレキュラーシーブ内へとイオン交換導入されてよい。この金属は、同形置換されたモレキュラーシーブの調製又は製造後に交換されてもよい。

10

#### 【0152】

多孔性及び粒子の形状及び大きさ：

1つ以上の実施形態では、触媒材料は、モレキュラーシーブの結晶の凝集体を包含する球状粒子を含む。本明細書で使用される「凝集体」又は「凝集」との用語は、一次粒子のクラスター又は集合体、すなわちモレキュラーシーブの結晶を指す。

#### 【0153】

1つ以上の実施形態では、球状粒子は、約0.5～約5ミクロンの範囲、例えば0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.25、1.3、1.35、1.4、1.45、1.5、1.75、2.0、2.25、2.5、2.75、3.0、3.25、3.5、3.75、4、4.24、4.5、4.75及び5ミクロンといった範囲のメジアン径を有する。球状粒子の粒径は、顕微鏡、より具体的には走査型電子顕微鏡(SEM)によって測定することができる。1つ以上の特定の実施形態では、球状粒子は、約1.0～約5ミクロンの範囲で、例えば約1.2～約3.5ミクロンの範囲といったメジアン粒径を有する。本明細書で使用される「メジアン粒径」との用語は、球状粒子のメジアン断面直径を指す。1つ以上の実施形態では、球状粒子の少なくとも80%は、0.5～2.5ミクロンの範囲のメジアン粒径を有する。

20

#### 【0154】

1つ以上の実施形態では、モレキュラーシーブの個々の結晶は、約1～約250nmの範囲、例えば1、5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190、200、210、220、230、240及び250nmといった範囲の結晶サイズを有する。モレキュラーシーブの個々の結晶の結晶サイズは、顕微鏡、より具体的には走査型電子顕微鏡(SEM)によって測定することができる。特定の実施形態では、モレキュラーシーブの個々の結晶は、約100～約250nm、又は約100～約200nmの範囲の結晶サイズを有する。一般的に、モレキュラーシーブの個々の結晶の形状に関する限り、特に制限はない。1つ以上の実施形態では、モレキュラーシーブの個々の結晶は、立方晶系、球晶系、小板体、針状体、等軸晶系、八方晶系、正方晶系、六方晶系、斜方晶系、三角晶系など、又はそれらの任意の組合せであってよいが、これらに限定されない。

30

40

#### 【0155】

理論に縛られることを意図するものではないが、1つ以上の実施形態では、触媒材料は単分散したスノーボール(snowball)構造を有すると考えられる。本明細書で使用される「単分散したスノーボール」との用語は、多数の個々のモレキュラーシーブ結晶の配置又は集合が実質的に球状の塊になったものを指す。本明細書で使用される「単分散した」との用語は、個々のモレキュラーシーブ結晶が、均一で、かつほぼ同じサイズであり、約1～約250ナノメートルの範囲の結晶サイズを有することを意味する。単分散したスノーボールは、スノーボールを形成する個々のスノー粒子に似ている。他の実施形態では、触媒材料は、球状のスノーボール構造を有し、ここで、球状粒子の少なくとも80%は、0.5～2.5ミクロンの範囲のメジアン粒径を有する。

50

## 【0156】

1つ以上の実施形態では、モレキュラーシーブの個々の結晶がマイクロ凝集体を形成し、これが次いでマクロ凝集したスノーボール構造を形成する。1つ以上の実施形態では、マイクロ凝集体は、1.0ミクロン未満、例えば0.9ミクロン未満、0.8ミクロン未満、0.7ミクロン未満、0.6ミクロン未満、0.5ミクロン未満、0.4ミクロン未満、0.3ミクロン未満、0.2ミクロン未満、及び0.1ミクロン未満といった範囲のサイズを有し、かつマクロ凝集体の球状スノーボールは、約0.5ミクロン～約5ミクロン、例えば約1.2ミクロン～約3.5ミクロンといった範囲の粒径を有する。マイクロ凝集体のサイズは、顕微鏡、より具体的には走査型電子顕微鏡（SEM）によって測定することができる。

10

## 【0157】

1つ以上の実施形態では、モレキュラーシーブは同形置換ゼオライト骨格材料を含み、ここで、ケイ素原子の一部は4価の金属で同形置換されている。本発明の実施形態による同形置換ゼオライト骨格材料は、ウォッシュコートとして提供することができる。同形置換ゼオライト骨格材料は、一般的に非常に多孔質であるウォッシュコートを提供する。同形置換ゼオライト骨格材料の粒径は、一般的に1～2μmの範囲にある。さらに、理論に縛られることを意図するものではないが、4価の金属、特にチタンの存在がゼオライト結晶を制御することで、単分散したスノーボール構造が生じると考えられる。換言すれば、モレキュラーシーブは、4価の金属で同形置換されているモレキュラーシーブの結晶の凝集体を包含する。当業者には明らかであるように、同形置換ゼオライト骨格材料を含むモレキュラーシーブの粒子は、当該技術分野で公知の従来の方法に従って調製されたCHA構造を有するモレキュラーシーブよりも相当大きい。そのような従来法で調製されたモレキュラーシーブは、約0.5μm未満の粒径を有することで知られている。

20

## 【0158】

1つ以上の実施形態の単分散したスノーボール構造は、図1の概略図によって、より容易に理解され得る。図1を参照すると、触媒材料の例示的な実施形態が示されている。触媒材料は、結晶20の凝集を包含する球状粒子10を含む。球状粒子10は、約0.5～約5ミクロンで、例えば約1.2～約3.5ミクロンを含む粒径 $S_p$ を有する。モレキュラーシーブの個々の結晶20は、約1～約250ナノメートル、例えば約100～250nm、又は100～200nmといった範囲を含む結晶サイズ $S_c$ を有する。1つ以上の実施形態では、モレキュラーシーブの個々の結晶20は、マイクロ凝集体30を形成し、これが次いでマクロ凝集したスノーボール構造10を形成する。マイクロ凝集体30は、1.0ミクロン未満かつ0ミクロン超の範囲のサイズ $S_m$ を有する。

30

## 【0159】

当業者には明らかであるように、モレキュラーシーブの結晶の球状粒子は、凝集したスノーボール構造を持たないCHA構造を有するモレキュラーシーブとは構造が相当異なっている。

## 【0160】

本発明の実施形態による触媒材料は、例えば傾瀉（デカンテーション）、濾過、遠心分離又は噴霧といった分離技術からの粉末又は噴霧された材料の形態で提供することができる。

40

## 【0161】

一般に、粉末又は噴霧された材料は、他の任意の化合物なしで成形することができ、例えば、適切な圧縮によって、所望の形状の成形品、例えばタブレット、シリンダー、球体などを得ることができる。

## 【0162】

例として、粉末又は噴霧された材料は、当技術分野で周知の適切な改質剤と混合されるか又はコーティングされる。例として、シリカ、アルミナ、ゼオライト又は耐火性結合剤（例えばジルコニウム前駆体）などの改質剤を使用してよい。粉末又は噴霧された材料は、任意に適切な改質剤との混合又はコーティング後に、例えば水と共にスラリーを形成し

50

てよく、これが適切な耐火性担体、例えばフロースルー型ハニカム基材担体又はウォールフロー型ハニカム基材担体上に堆積される。

【0163】

本発明の実施形態による触媒材料はまた、粒状触媒の固定層として、又はプレート、サドル、チューブなどといった成形片として使用するために、押出物、ペレット、タブレット、又は他の任意の適切な形状の粒子の形態で提供することができる。

【0164】

SCR触媒複合体：

政令により、軽量車及び大型車に対する $\text{NO}_x$ 削減技術の使用が義務づけられている。アンモニアを用いた $\text{NO}_x$ の選択的接触還元（SCR）が、 $\text{NO}_x$ 制御のための効率的で支配的な排出制御技術である。例示的な実施形態では、400以上の温度での増大したアンモニア貯蔵容量と、水に対するアンモニア貯蔵を促進する能力とを有するSCR触媒複合体が提供される。1つ以上の実施形態の触媒材料は、ディーゼルエンジン、リーンバーンガソリン直噴エンジン及び圧縮天然ガスエンジンを含む任意のリーンバーンエンジンにおいて使用することができるものの、特定の実施形態では、触媒材料はリーンバーンガソリン直噴（GDI）エンジンにおいて使用されることになる。

【0165】

本発明の実施形態は、SCR触媒材料と、酸化数IVを有する遷移金属を含むアンモニア貯蔵材料とを含む触媒複合体に関する。このSCR触媒複合体は、400以上でアンモニアを貯蔵するのに有効であり、400での最小 $\text{NH}_3$ 貯蔵量は0.1g/Lである。1つ以上の実施形態では、SCR触媒材料は、アンモニアと窒素酸化物との反応を促進して150～600の温度範囲にわたり選択的に窒素と $\text{H}_2\text{O}$ を形成させ、また、アンモニア貯蔵材料は、400以上でアンモニアを貯蔵するのに有効であり、400での最小 $\text{NH}_3$ 貯蔵量は0.1g/Lである。意外外にも、この触媒複合体は、排気ガス浄化触媒成分において、とりわけSCR触媒材料として特に適していることがわかった。

【0166】

1つ以上の実施形態によれば、SCR触媒複合体は、SCR触媒材料とアンモニア貯蔵材料とを含む。1つ以上の実施形態では、SCR触媒材料は、モレキュラーシーブ、混合酸化物、及び活性化された耐火性金属酸化物担体のうちの1つ以上を含む。

【0167】

1つ以上の実施形態では、SCR触媒材料はモレキュラーシーブを含む。1つ以上の実施形態によれば、アンモニア貯蔵材料は、酸化数IVを有する遷移金属を含む。理論に縛られることを意図するものではないが、形式的酸化数IVを有する元素の存在が、高温でのアンモニア貯蔵を増大させるのに役立つと考えられる。1つ以上の実施形態では、酸化数IVを有する遷移金属は、酸化物の形態であってもよく又はSCR触媒材料に実質的に埋め込まれていてもよい。本明細書で使用する「酸化数IVを有する遷移金属」との用語は、その原子価（最外電子殻）における共有化学結合に利用可能な4つの電子を持つ状態を有する金属を指す。酸化数IVを有する遷移金属は、ゲルマニウム（Ge）、セリウム（Ce）並びに周期律表の第4族に位置する遷移金属、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）及びハフニウム（Hf）を含む。1つ以上の実施形態では、酸化数IVを有する遷移金属は、Ti、Ce、Zr、Hf、Ge及びそれらの組合せから選択される。特定の実施形態では、酸化数IVを有する遷移金属はTiを含む。

【0168】

本発明の1つ以上の実施形態は、SCR触媒材料と、酸化数IVを有する遷移金属を含むアンモニア貯蔵材料とを含むSCR触媒複合体に関し、ここで、SCR触媒材料とアンモニア貯蔵材料とは層状の配置又は関係にある。1つ以上の実施形態では、アンモニア貯蔵材料は、任意のフレキシブルな形態をとっていてもよく、例えばSCR触媒材料と層状形成されるか又は均一に混合されており、かつ同じSCR触媒材料内に実質的に導入されている。1つ以上の実施形態によれば、アンモニア貯蔵材料はSCR触媒材料の上に層として分散される。1つ以上の実施形態によれば、SCR触媒材料は基材上にウォッシュコー

10

20

30

40

50

トされ、次いでアンモニア貯蔵材料がＳＣＲ触媒材料を覆う層としてウォッシュコートされる。

【０１６９】

他の実施形態では、ＳＣＲ触媒材料とアンモニア貯蔵材料とは、ゾーン形成されて配置される。１つ以上の実施形態では、ＳＣＲ触媒材料とアンモニア貯蔵材料とは、横方向にゾーン形成して配置され、アンモニア貯蔵材料はＳＣＲ触媒材料より上流にある。本明細書で使用される「横方向にゾーン形成されて」との用語は、ＳＣＲ触媒材料とアンモニア貯蔵材料とが相対して配置されていることを指す。「横方向」とは、ＳＣＲ触媒材料の上流にアンモニア貯蔵材料があるように、ＳＣＲ触媒材料とアンモニア貯蔵材料とが隣り合って配置されるよう並んでいることを意味する。本明細書で使用される「上流」及び「下流」との用語は、エンジンから排気管に向かうエンジン排気ガス流の流れに従った相対方向を指し、エンジンは上流側に位置しており、排気管並びにフィルター及び触媒といった汚染低減物品のいずれもエンジンより下流にある。１つ以上の実施形態によれば、横方向にゾーン形成されたアンモニア貯蔵材料とＳＣＲ触媒材料とは、同じ若しくは共通の基材上に又は互いに別個の異なる基材上に配置されてよい。

10

【０１７０】

さらに別の実施形態では、ＳＣＲ触媒材料は、アンモニア貯蔵材料でイオン交換されている。

【０１７１】

１つ以上の実施形態では、層状の又はゾーン形成された配置において、酸化数ⅠⅤを有する遷移金属は、酸化物の形態で存在していても、イオン交換されていていても、又はゼオライト骨格位置で同形置換されていていてもよい。例えば、特定の実施形態では、酸化数ⅠⅤを有する遷移金属はチタンを含む。酸化数ⅠⅤを有する遷移金属が酸化物の形態で存在するような実施形態では、酸化数ⅠⅤを有する遷移金属を含むアンモニア貯蔵材料が支持材料にわたって分散される。

20

【０１７２】

図２を参照すると、横方向にゾーン形成されたシステムの例示的な実施形態が示されている。ＳＣＲ触媒複合体２００が、横方向にゾーン形成された配置で示されており、ここで、共通の基材２３０上でアンモニア貯蔵材料２１０が、ＳＣＲ触媒材料２２０の上流に配置されている。基材２３０は、軸方向長さＬを規定する入口端２４０及び出口端２５０を有する。１つ以上の実施形態では、基材２３０は、一般的にハニカム基材の複数のチャンネル２６０を有し、明確にするために、そのうちの１つのチャンネルのみが断面で示されている。アンモニア貯蔵材料２１０は、基材２３０の入口端２４０から基材２３０の軸方向長さＬ全体には至らずに延びている。アンモニア貯蔵材料２１０の長さは、図２における第１のゾーン２１０ａとして示されている。アンモニア貯蔵材料２１０は、酸化数ⅠⅤを有する遷移金属を含む。ＳＣＲ触媒材料２２０は、基材２３０の出口端２５０から基材２３０の軸方向長さＬ全体には至らずに延びている。ＳＣＲ触媒材料２２０の長さは、図２における第２のゾーン２２０ａとして示されている。ＳＣＲ触媒材料２２０は、アンモニアと窒素酸化物との反応を促進して１５０～６００の温度範囲にわたり選択的に窒素とＨ<sub>2</sub>Ｏを形成させ、またアンモニア貯蔵材料２１０は、４００以上でアンモニアを貯蔵するのに有効であり、最小ＮＨ<sub>3</sub>貯蔵量は０．００００１ｇ／Ｌである。

30

40

【０１７３】

第１のゾーン２１０ａ及び第２のゾーン２２０ａの長さは変更可能であることを理解されたい。１つ以上の実施形態では、第１のゾーン２１０ａ及び第２のゾーン２２０ａの長さは等しくてよい。他の実施形態では、第１のゾーンは、基材の長さＬの２０％、２５％、３５％又は４０％、６０％、６５％、７５％又は８０％であってよく、ここで、第２のゾーンは、そのつど基材の長さＬの残りの部分となる。

【０１７４】

図３を参照すると、横方向にゾーン形成されたＳＣＲ触媒複合体１１０の別の実施形態が示されている。示されているＳＣＲ触媒複合体１１０は、横方向にゾーン形成された配

50

置で示されており、ここで、別個の基材 1 1 2 及び 1 1 3 上でアンモニア貯蔵材料 1 1 8 が S C R 触媒材料 1 2 0 の上流に配置されている。アンモニア貯蔵材料 1 1 8 は、基材 1 1 2 上に堆積されており、かつ S C R 触媒材料は、別個の基材 1 1 3 上に堆積されている。基材 1 1 2 及び 1 1 3 は、同じ材料又は異なる材料で構成されていてよい。基材 1 1 2 は、軸方向長さ L 1 を規定する入口端 1 2 2 a 及び出口端 1 2 4 a を有する。基材 1 1 3 は、軸方向長さ L 2 を規定する入口端 1 2 2 b 及び出口端 1 2 4 b を有する。1 つ以上の実施形態では、基材 1 1 2 及び 1 1 3 は、一般的にハニカム基材の複数のチャネル 1 1 4 を有し、明確にするために、そのうちの 1 つのチャネルのみが断面で示されている。アンモニア貯蔵材料 1 1 8 は、基材 1 1 2 の入口端 1 2 2 a から基材 1 1 2 の軸方向長さ L 1 全体を通じて出口端 1 2 4 a に延びている。アンモニア貯蔵材料 1 1 8 の長さは、図 3 における第 1 のゾーン 1 1 8 a として示されている。アンモニア貯蔵材料 1 1 8 は、酸化数 I V を有する遷移金属を含む。S C R 触媒材料 1 2 0 は、基材 1 1 3 の出口端 1 2 4 b から基材 1 1 3 の軸方向長さ L 2 全体を通じて入口端 1 2 2 b に延びている。S C R 触媒材料 1 2 0 は、第 2 のゾーン 1 2 0 a を規定する。S C R 触媒材料の長さは、図 3 における第 2 のゾーン 2 0 b として示されている。S C R 触媒材料 1 2 0 は、アンモニアと窒素酸化物との反応を促進して 1 5 0 ~ 6 0 0 の温度範囲にわたり選択的に窒素と H<sub>2</sub>O を形成させ、かつアンモニア貯蔵材料 1 1 8 は、4 0 0 以上でアンモニアを貯蔵するのに有効であり、最小 N H<sub>3</sub> 貯蔵量は 0 . 0 0 0 0 1 g / L である。ゾーン 1 1 8 a 及び 1 2 0 a の長さは、図 2 に関して記載したように変更可能である。

#### 【 0 1 7 5 】

1 つ以上の実施形態では、アンモニア貯蔵材料及び S C R 触媒材料を含む S C R 触媒複合体は、フローズルー型又はウォールフロー型のフィルター上にコーティングされる。また、図 4 A 及び図 4 B は、複数の通路 5 2 を有するウォールフロー型フィルター基材 3 5 を示す。通路は、フィルター基材の内壁 5 3 によって管状に囲まれている。基材は、入口端 5 4 及び出口端 5 6 を有する。通路は交互に、入口端では入口プラグ 5 8 により塞がれ、かつ出口端では出口プラグにより 6 0 により塞がれて、入口 5 4 と出口 5 6 とで対向するチェッカーボードパターンを形成する。ガス流 6 2 が、塞がれていないチャネル入口 6 4 を通って入り、出口プラグ 6 0 によって止められて、チャネル壁 5 3 (これは多孔質である) を通じて出口側 6 6 に向かって拡散する。ガスは、入口プラグ 5 8 があるために壁の入口側に戻ることはできない。

#### 【 0 1 7 6 】

1 つ以上の実施形態では、ウォールフロー型フィルター基材は、コージェライト、アルミナ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ジルコニア、ムライト、スポジュメン、アルミナ - シリカ - マグネシア若しくはケイ酸ジルコニウムなどのセラミック様材料、又は多孔質で耐火性の金属から構成される。他の実施形態では、ウォールフロー型基材は、セラミック繊維複合材料から形成される。特定の実施形態では、ウォールフロー型基材は、コージェライト及び炭化ケイ素から形成される。そのような材料は、排気流の処理において発生する環境、特に高温に耐えることができる。

#### 【 0 1 7 7 】

1 つ以上の実施形態では、ウォールフロー型基材は、薄い多孔質壁のハニカムモノリスを含み、そこを流体流が、物品全体にわたる背圧又は圧力を大きく上昇させ過ぎることなく通過する。通常、清浄なウォールフロー型物品が存在することで、1 インチの水柱から 1 0 p s i g までの背圧が生じることになる。このシステムで使用されるセラミックウォールフロー型基材は、少なくとも 5 ミクロン (例えば 5 ~ 3 0 ミクロン) の平均細孔径を有する少なくとも 5 0 % (例えば 5 0 ~ 7 5 % ) の多孔率を有する材料で形成される。1 つ以上の実施形態では、基材は、少なくとも 5 5 % の多孔率を有し、かつ少なくとも 1 0 ミクロンの平均細孔径を有する。これらの多孔率及びこれらの平均細孔径を有する基材が以下に記載される技術でコーティングされる場合、優れた N O<sub>x</sub> 変換効率を達成するのに十分なレベルの触媒組成物を基材上に負荷させることができる。これらの基材は、S C R 触媒で負荷されているにもかかわらず、依然として十分な排気流特性、すなわち許容可能



な背圧を維持することができる。米国特許第4,329,162号明細書(United States Patent No. 4,329,162)を、適切なウォールフロー型基材の開示に関して、参照により本明細書に組み込む。

【0178】

商業的に使用される典型的なウォールフロー型フィルターは、本発明で利用されるウォールフロー型フィルターよりも低い壁多孔度、例えば約35～50%で形成される。一般に、市販のウォールフロー型フィルターの細孔径分布は、典型的には非常に幅広く、平均細孔径は17ミクロンより小さい。

【0179】

1つ以上の実施形態で使用される多孔質のウォールフロー型フィルターは、前記要素の壁が1つ以上のSCR触媒材料をその上に有するか又はその中に含むことで触媒化される。触媒材料は、要素壁の入口側でのみ、出口側でのみ、入口側と出口側の両方に存在していてもよく、又は壁自体が、触媒材料のすべて若しくは一部で成っていてもよい。この発明は、要素の入口壁及び/又は出口壁上での触媒材料の1つ以上の層の使用及び触媒材料の1つ以上の層の組合せの使用を含む。

【0180】

1つ以上の実施形態のSCR触媒複合体でウォールフロー型基材をコーティングするために、基材の上部がスラリーの表面の真上に位置するように、基材を触媒スラリーの一部に垂直方向に浸漬する。このようにして、スラリーは各ハニカム壁の入口面に接触するが、各壁の出口面に接触することは防止される。サンプルを約30秒間スラリーに放置する。基材がスラリーから移され、かつウォールフロー型基材からの余分なスラリーの除去作業が、初めにスラリーをチャンネルから排出させ、次いで圧縮空気を(スラリー浸透の方向に対して)吹き付け、次いでスラリー浸透の方向から真空引きすることによって行われる。この技術を使用することによって、触媒スラリーは基材の壁に浸透するものの、細孔は、過度の背圧が完成基材に発生するほどまでには閉塞されない。本明細書で使用される「浸透する」との用語は、基材上の触媒スラリーの分散を説明するために使用される場合、触媒組成物が基材の壁全体にわたって分散されることを意味する。

【0181】

コーティングされた基材は、典型的には約100で乾燥され、かつより高い温度(例えば300～450)で焼成される。焼成後、触媒の負荷量は、基材のコーティング質量と非コーティング質量とを計算することにより求められることができる。当業者には明らかであるように、触媒負荷量は、コーティングスラリーの固形分を変えることによって変更可能である。代替的に、コーティングスラリーに基材を繰り返し浸漬し、続けて上記のように過剰のスラリーを除去してもよい。

【0182】

1つ以上の実施形態によれば、SCR触媒複合体のアンモニア貯蔵材料は、SCR触媒材料中に分散される。したがって、本発明の実施形態によれば、SCR触媒材料は、ケイ素(Si)イオン及びアルミニウム(Al)イオン、並びに任意にリン(P)イオンの骨格を有するモレキュラーシーブを含み、ここで、ケイ素原子の一部分は、酸化数IVを有する遷移金属を含むアンモニア貯蔵材料で同形置換されている。

【0183】

1つ以上の実施形態では、排気ガス処理システムからスリップした任意のアンモニアを除去するために、アンモニア酸化( $AMOX$ )触媒をSCR触媒複合体の下流に設けてもよい。特定の実施形態では、 $AMOX$ 触媒は、白金、パラジウム、ロジウム又はそれらの組合せといった白金族金属を含んでいてよい。

【0184】

$AMOX$ 及び/又は単数若しくは複数のSCR触媒材料を、フロースルー型又はウォールフロー型のフィルター上にコーティングしてよい。ウォールフロー型基材が利用される場合、得られるシステムは、ガス状汚染物質と一緒に粒子状物質を除去することができる。ウォールフロー型フィルター基材は、コージェライト、チタン酸アルミニウム又は炭化

10

20

30

40

50

ケイ素といった当該技術分野でよく知られている材料から構成されていてよい。ウォールフロー型基材上への触媒組成物の負荷量は、多孔度及び壁厚といった基材特性に依存し、かつ典型的には、フロースルー型基材上への負荷量よりも低くなることを理解されたい。

【0185】

1つ以上の実施形態では、ケイ素原子の一部が、酸化数IVを有する遷移金属で同形置換されている。換言すれば、ゼオライト骨格材料中のケイ素原子の一部が、酸化数IVを有する遷移金属で置き換えられている。そのような同形置換は、ゼオライト骨格材料の結晶構造を有意には変えない。

【0186】

典型的には、ゼオライトSCR触媒上でのNH<sub>3</sub>貯蔵は、高度に動的なエンジン運転に対してより速いNO<sub>x</sub>変換応答を得るために抑制される必要がある。理論に縛られることを意図するものではないが、先行技術のSCR触媒では、要求される高温でのNH<sub>3</sub>貯蔵を、ゼオライトの空隙への弱いNH<sub>3</sub>物理吸着、又は未使用の交換サイトのブレンステッド酸性に頼って達成することは、比較的多量の競合する水蒸気が存在するために不可能であると考えられる。

【0187】

それゆえ、高温でのNH<sub>3</sub>貯蔵を行うことができ、貯蔵のためにNH<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>Oとを区別することができる二次的機能サイトを実現すること、すなわち、ルイス酸性を利用する必要がある。本来NH<sub>3</sub>は求核性（又は、より一般的には塩基性）であるため、ルイス酸性は、NH<sub>3</sub>貯蔵のための追加的な手段を提供することができると考えられる。それに  
20  
応じて、異なる酸化数を有する遷移金属が、ルイス酸性の強さを調整可能にもたすことができる。一般に、遷移金属の酸価数が高ければ高いほど、ルイス酸性は強くなると見込まれる。したがって、酸化数IVを有する遷移金属は、NH<sub>3</sub>を比較的高い温度で貯蔵することができる触媒材料をもたすものとされる。

【0188】

1つ以上の実施形態では、SCR触媒材料は、SiO<sub>4</sub>/AlO<sub>4</sub>四面体を含むモレキュラーシーブを含む。1つ以上の実施形態では、SCR触媒材料は、アンモニア貯蔵材料で同形置換されている。そのような実施形態では、SCR触媒材料は、MO<sub>4</sub>/SiO<sub>4</sub>/AlO<sub>4</sub>四面体（ここで、Mは、酸化数IVを有する遷移金属である）を含み、かつ共通の酸素原子によって結合されて3次元ネットワークを形成する。酸化数IVを有する同形置換された遷移金属は、四面体原子（MO<sub>4</sub>）としてモレキュラーシーブ中に埋め込まれている。そのとき、この同形置換された四面体ユニットは、ケイ素及びアルミニウムの四面体ユニットと一緒にモレキュラーシーブの骨格を形成する。特定の実施形態では、酸化数IVを有する遷移金属はチタンを含み、かつSCR触媒材料は、そのときTiO<sub>4</sub>/SiO<sub>4</sub>/AlO<sub>4</sub>四面体を含む。

【0189】

他の実施形態では、SCR触媒材料は、SiO<sub>4</sub>/AlO<sub>4</sub>/PO<sub>4</sub>四面体を含むモレキュラーシーブを含む。1つ以上の実施形態では、SCR触媒材料は、アンモニア貯蔵材料で同形置換されている。そのような実施形態では、SCR触媒材料は、MO<sub>4</sub>/SiO<sub>4</sub>/AlO<sub>4</sub>/PO<sub>4</sub>四面体（ここで、Mは、酸化数IVを有する遷移金属である）を含み、かつ共通の酸素原子によって結合されて3次元ネットワークを形成する。酸化数IVを有する同形置換された遷移金属は、四面体原子（MO<sub>4</sub>）としてモレキュラーシーブ中に埋め込まれている。同形置換された四面体ユニットは、ケイ素、アルミニウム及びリンの四面体ユニットと一緒にモレキュラーシーブの骨格を形成する。特定の実施形態では、酸化数IVを有する遷移金属はチタンを含み、かつSCR触媒材料はTiO<sub>4</sub>/SiO<sub>4</sub>/AlO<sub>4</sub>/PO<sub>4</sub>四面体を含む。

【0190】

1つ以上の実施形態の同形置換されたモレキュラーシーブは、MO<sub>4</sub>/(SiO<sub>4</sub>)/AlO<sub>4</sub>四面体（ここで、Mは、酸化数IVを有する金属である）の剛性ネットワークによって形成されるボイドの形状に従って主に区別される。

10

20

30

40

50

## 【0191】

1つ以上の実施形態では、SCR触媒材料のモレキュラーシーブは、前で述べたもののいずれかから選択される構造型を有する。1つ以上の特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、MFI、BEA、AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、EMT、ERI、FAU、GME、JSR、KFI、LEV、LTL、LTN、MOZ、MSO、MWW、OFF、SAS、SAT、SAV、SBS、SBT、SFW、SSF、SZR、TSC、WEN及びそれらの組合せから選択される構造型を有する。他の特定の実施形態では、モレキュラー材料は、MFI、BEA、CHA、AEI、AFX、ERI、KFI、LEV及びそれらの組合せからなる群から選択される構造型を有する。非常に特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、CHA、AEI及びAFXから選択される構造型を有する。非常に特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、SSZ-13、SSZ-39又はSAPO-34を含む。別の非常に特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、アルミノシリケートゼオライト型であり、かつAEI構造型、例えばSSZ-39を有する。1つ以上の実施形態によれば、モレキュラーシーブをその構造型によって定義することは、同じ構造型を有する構造型並びにSAPO、ALPO及びMeAPO材料などの任意のあらゆる同一構造型の骨格材料を含むことを意図するものと理解されたい。

10

## 【0192】

モレキュラーシーブのシリカ/アルミナ比は、広い範囲にわたって変化してよい。1つ以上の実施形態では、モレキュラーシーブは、2~300の範囲、例えば5~250; 5~200; 5~100; 及び5~50といった範囲のシリカ/アルミナモル比(SAR)を有する。1つ以上の特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、10~200、10~100、10~75、10~60及び10~50; 15~100、15~75、15~60及び15~50; 20~100、20~75、20~60及び20~50の範囲のシリカ/アルミナモル比(SAR)を有する。

20

## 【0193】

酸化数IVを有する遷移金属/アルミナ比は、非常に広い範囲にわたって変化してよい。1つ以上の実施形態では、酸化数IVを有する遷移金属/アルミナ比は、0.001~10000の範囲、例えば0.001~10000、0.001~1000及び0.01~10といった範囲にある。他の実施形態では、酸化数IVを有する遷移金属/アルミナ比は、0.01~10の範囲、例えば0.01~10、0.01~5、0.01~2及び0.01~1といった範囲にある。特定の実施形態では、酸化数IVを有する遷移金属/アルミナ比は0.01~2の範囲にある。

30

## 【0194】

特定の実施形態では、酸化数IVを有する遷移金属はチタンを含み、かつチタニア/アルミナ比は、0.001~10000の範囲、例えば0.001~10000、0.001~1000及び0.01~10といった範囲にある。他の実施形態では、チタニア/アルミナ比は、0.01~10の範囲、例えば0.01~10、0.01~5、0.01~2及び0.01~1といった範囲にある。特定の実施形態では、チタニア/アルミナ比は0.01~2の範囲にある。非常に特定の実施形態では、チタン/アルミナ比は、約1である。

40

## 【0195】

シリカ/酸化数IVを有する遷移金属比は、広い範囲にわたって変化してよい。この比は原子比であり、モル比ではないことに留意されたい。1つ以上の実施形態では、シリカ/酸化数IVを有する遷移金属比は、1~100の範囲、例えば1~50、1~30、1~25、1~20、5~20及び10~20といった範囲にある。特定の実施形態では、シリカ/酸化数IVを有する遷移金属比は、約15である。1つ以上の実施形態では、酸化数IVを有する遷移金属はチタンを含み、かつシリカ/チタニア比は、1~100の範囲、例えば1~50、1~30、1~25、1~20、5~20及び10~20といった範囲にある。特定の実施形態では、シリカ/チタニア比は、約15である。

## 【0196】

50

窒素酸化物のSCRを促進するために、1つ以上の実施形態では、適切な金属がSCR触媒材料に交換導入される。1つ以上の実施形態によれば、SCR触媒材料は、Cu、Fe、Co、Ni、La、Ce、Mn、V、Ag及びそれらの組合せから選択される金属で促進される。特定の実施形態では、SCR触媒材料は、Cu、Fe及びそれらの組合せで促進される。

#### 【0197】

酸化物として計算されるSCR触媒材料の助触媒金属含有率は、1つ以上の実施形態では、少なくとも約0.1質量%であり、揮発分を含まないことをベースに報告される。特定の実施形態では、助触媒金属はCuを含み、かつCuOとして計算されるCu含有率は、揮発分を含まないことをベースに報告される焼成済SCR触媒材料の全質量をそのつど基準として、約10質量%までの範囲内にあり、例えば9、8、7、6、5、4、3、2及び1質量%である。特定の実施形態では、CuOとして計算されるCu含有率は、約2～約5質量%の範囲内にある。

10

#### 【0198】

理論に縛られることを意図するものではないが、SCR触媒材料が、酸化数IVを有する遷移金属を含むアンモニア貯蔵材料で同形置換されている場合、酸化数IVを有する遷移金属は四面体原子としてモレキュラーシーブ骨格中に埋め込まれており、構造的にも電子的にも活性助触媒金属中心に密接に結合することができると考えられる。1つ以上の実施形態では、助触媒金属を、SCR触媒にイオン交換導入してよい。特定の実施形態では、銅を、SCR触媒材料にイオン交換導入してよい。この金属は、SCR触媒の調製又は製造後に交換してもよい。

20

#### 【0199】

1つ以上の実施形態によれば、SCR触媒材料は混合酸化物を含む。本明細書で使用される「混合酸化物」との用語は、1種以上の化学元素の陽イオン又は単一元素の陽イオンをいくつかの酸化数で含む酸化物を指す。1つ以上の実施形態では、混合酸化物は、Fe/チタニア（例えばFeTiO<sub>3</sub>）、Fe/アルミナ（例えばFeAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、Mg/チタニア（例えばMgTiO<sub>3</sub>）、Mg/アルミナ（例えばMgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、Mn/アルミナ、Mn/チタニア（例えばMnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>）（例えばMnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、Cu/チタニア（例えばCuTiO<sub>3</sub>）、Ce/Zr（例えばCeZrO<sub>2</sub>）、Ti/Zr（例えばTiZrO<sub>2</sub>）、バナジウム/チタニア（例えばV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>）及びそれらの混合物から選択される。特定の実施形態では、混合酸化物はバナジウム/チタニアを含む。バナジウム/チタニア酸化物は、タングステン（例えばWO<sub>3</sub>）で活性化又は安定化されてV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>を提供することができる。1つ以上の実施形態では、SCR触媒材料は、バナジウムが分散されたチタニアを含む。バナジウムは、1～10質量%、例えば1、2、3、4、5、6、7、8、9、10質量%を含む範囲の濃度で分散されていてよい。特定の実施形態では、バナジウムは、タングステン（WO<sub>3</sub>）によって活性化又は安定化されている。タングstenは、0.5～10質量%、例えば1、2、3、4、5、6、7、8、9及び10質量%を含む範囲の濃度で分散されていてよい。すべての百分率は、酸化物をベースとしている。

30

#### 【0200】

1つ以上の実施形態によれば、SCR触媒材料は、耐火性金属酸化物担体材料を含む。本明細書で使用される「耐火性金属酸化物担体」及び「担体」との用語は、追加的な化合物又は元素を担持している高表面積の基礎材料を指す。担体粒子は、20より大きい細孔及び広い細孔分布を有する。本明細書で定義されるように、そのような金属酸化物担体は、モレキュラーシーブ、具体的にはゼオライトを除く。特定の実施形態では、典型的には60グラム毎平方メートル（「m<sup>2</sup>/g」）を超え、頻繁に約200m<sup>2</sup>/g以上までのBET表面積を示す、高表面積の耐火性金属酸化物担体、例えば「ガンマアルミナ」又は「活性アルミナ」とも呼ばれるアルミナ担体材料を利用することができる。そのような活性アルミナは、通常、アルミナの相と相との混合物であるが、かなりの量の、及び-アルミナ相を含有していてもよい。活性アルミナ以外の耐火性金属酸化物を、所

40

50

与の触媒中での触媒成分のための少なくともいくつかの担体として使用してもよい。例えば、バルクセリア、ジルコニア、 $\gamma$ -アルミナ及び他の材料が、そのような用途のために知られている。これらの材料の多くは、活性アルミナよりもかなり低いBET表面積を有するという欠点があるが、その欠点は、得られる触媒の耐久性又は性能向上がより大きくなることで相殺されやすい。「BET表面積」は、 $N_2$ 吸着により表面積を測定するブルナウアー-エメット-テラーの方法を参照する通常の意味を有する。細孔径及び細孔容積は、BET型 $N_2$ 吸着又は脱着実験を用いて測定することもできる。

#### 【0201】

本発明の1つ以上の実施形態は、アルミナ、セリア、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカ-アルミナ、ジルコニア-アルミナ、チタニア-アルミナ、ランタナ-アルミナ、ランタナ-ジルコニア-アルミナ、バリア-アルミナ、バリア-ランタナ-アルミナ、バリア-ランタナ-ネオジミア-アルミナ、アルミナ-クロミア、アルミナ-セリア、ジルコニア-シリカ、チタニア-シリカ、又はジルコニア-チタニア、及びそれらの組合せからなる群から選択される活性化化合物を含む高表面積の耐火性金属酸化物担体を含める。1つ以上の実施形態では、活性化された耐火性金属酸化物担体は、Cu、Fe、Co、Ni、La、Ce、Mn、V、Ag及びそれらの組合せからなる群から選択される金属で交換される。

#### 【0202】

SCR活性：

1つ以上の実施形態では、モレキュラーシーブの結晶の凝集体を包含する球状粒子を含む選択的接触還元材料は、 $80000\text{ h}^{-1}$ の空間速度(Gas Hourly Space Velocity)で測定して、少なくとも50%の200での劣化 $NO_x$ 変換率を示す。特定の実施形態では、材料は、 $80000\text{ h}^{-1}$ の空間速度で測定して、少なくとも70%の450での劣化 $NO_x$ 変換率を示す。より具体的には、 $NO_x$  500 ppm、 $NH_3$  500 ppm、 $O_2$  10%、 $H_2O$  5%、 $N_2$  残分のガス混合物において、最大 $NH_3$ スリップ条件で定常状態条件下に $80000\text{ h}^{-1}$ の空間速度(gas hourly volume-based space velocity：触媒単位体積当たり1時間に通過する反応ガスの流量)で測定して、200での劣化 $NO_x$ 変換率は、少なくとも55%であり、450では少なくとも75%であり、さらにより具体的には、200での劣化 $NO_x$ 変換率は、少なくとも60%であり、450では少なくとも80%である。コアは、管状炉内で $H_2O$  10%、 $O_2$  10%、 $N_2$  残分を含有するガス流において、 $4,000\text{ h}^{-1}$ の空間速度で750にて5時間のあいだ、水熱劣化させた。

#### 【0203】

SCR活性の測定は、文献に明示されている(例えばPCT出願公開番号WO 2008/106519(PCT Application Publication No. WO 2008/106519)を参照されたい)。

#### 【0204】

そのうえ、1つ以上の実施形態によれば、触媒材料は、 $N_2O$ 生成量を低減するのに有効である。

#### 【0205】

$NO^+$ の形成及びアンモニア貯蔵：

さらに、1つ以上の実施形態によれば、特にモレキュラーシーブが、ケイ素原子とアルミニウム原子の同形置換ゼオライト骨格材料を含み、ここで、ケイ素原子の一部が4価の金属で同形置換されている場合、この材料は、 $NO^+$ の形成を促進するのに有効である。理論に縛られることを意図するものではないが、ゼオライト骨格材料のd6rユニットが、 $NO^+$ 形成を容易にする重要なファクターであると考えられる。それというのも、d6rユニットは、2つの6員環の鏡映面間で短い距離の助触媒金属(例えばCu)の移動/ホッピングを促進して $NO^+$ (これはd6rユニットによっても提供される安定化配位環境を必要とする)のための適切な空位を作り出すからである。

#### 【0206】

そのうえ、1つ以上の実施形態によれば、特にSCR触媒複合体が、SCR触媒材料と

、酸化数ⅠⅤを有する遷移金属を含むアンモニア貯蔵材料とを含む場合、ＳＣＲ触媒材料は、アンモニアと窒素酸化物との反応を促進して１５０～６００の温度範囲にわたり選択的に窒素と $\text{H}_2\text{O}$ を形成させ、かつアンモニア貯蔵材料は、４００以上の温度でアンモニアを貯蔵するのに有効であり、最小アンモニア貯蔵量は０．００００１ｇ／Ｌである。１つ以上の実施形態では、排気ガス流の酸素含有率は０～３０％であり、かつ含水率は１～２０％である。１つ以上の実施形態によるＳＣＲ触媒複合体は、 $\text{H}_2\text{O}$ の存在下でさえも $\text{NH}_3$ を吸着する。１つ以上の実施形態のＳＣＲ触媒複合体は、基準となるＳＣＲ触媒材料及び触媒複合体よりも顕著な高温時アンモニア貯蔵容量を示す。

【０２０７】

求核剤として孤立電子対も有する水が、ブレンステッド酸サイトによるアンモニア貯蔵に対する最大の競合相手である。リーンＧＤＩエンジンのリーンサイクルで発生する $\text{NO}_x$ により効率的に利用され得るように、物理的に吸着される $\text{NH}_3$ 量よりも化学的に吸着される $\text{NH}_3$ 量を高めることが重要である。理論に縛られることを意図するものではないが、酸化数ⅠⅤを有する遷移金属のルイス酸性度は、ＳＣＲ触媒複合体がアンモニアを化学的に吸着する能力を高めると考えられる。したがって、１つ以上の実施形態によるＳＣＲ触媒複合体は、約４００以上の温度で改善されたアンモニア貯蔵能力を有する。

【０２０８】

基材：

１つ以上の実施形態では、触媒材料を、ウォッシュコートとして基材に適用することができる。本明細書で使用される「基材」との用語は、触媒が、典型的にはウォッシュコートの形態でその上に置かれるモノリシック材料を指す。ウォッシュコートは、液体ビヒクル中の触媒の特定の固形分（例えば３０～９０質量％）を含有するスラリーを調製することによって形成され、次いでこれは基材上にコーティングされ、乾燥されてウォッシュコート層を提供する。

【０２０９】

本明細書で使用される「ウォッシュコート」との用語は、基材材料、例えばハニカム型の担体部材に適用される触媒又は他の材料の薄くて粘着性のコーティングの技術における通常の意味を有し、これは処理されるガス流を通過させるのに十分に多孔質である。

【０２１０】

１つ以上の実施形態では、基材は、ハニカム構造を有するセラミック又は金属である。任意の適切な基材、例えば、細くて平行なガス流路を有し、該流路が基材の入口面又は出口面から貫通して延びることで流体流がそこを通り抜けることができるタイプのモノリシック基材を用いてよい。流体入口から流体出口への本質的に真っ直ぐな経路である通路の画定は、この通路を流れるガスが触媒材料と接触するように触媒材料がウォッシュコートとしてコーティングされている壁によってなされる。モノリシック基材の流路は、薄壁チャネルであってよく、これらは、台形、長方形、正方形、正弦波形、六角形、楕円形、円形などの任意の適切な断面形状及びサイズのものであってよい。そのような構造は、断面１平方インチ当たり約６０～約９００以上のガス入口開口部（すなわちセル）を含んでいてよい。

【０２１１】

セラミック基材は、任意の適切な耐火性材料、例えば、コージエライト、コージエライト－アルミナ、窒化ケイ素、ジルコン－ムライト、スポジュメン、アルミナ－シリカ－マグネシア、ケイ酸ジルコン、シリマナイト、ケイ酸マグネシウム、ジルコン、ペタライト、－アルミナ、アルミノシリケートなどで構成されていてよい。

【０２１２】

本発明の実施形態の触媒に有用な基材は、実際は金属製であってもよく、かつ１種以上の金属又は金属合金で構成されていてよい。金属製基材は、ペレット、波形シート又はモノリシック形態といった様々な形状で用いてもよい。金属製基材の具体例には、耐熱性の卑金属合金、特に鉄が実質的な又は主要な成分であるものが含まれる。そのような合金は、ニッケル、クロム及びアルミニウムのうちの１つ以上を含有していてよく、かつこれ

らの金属の合計は、好ましくは少なくとも約 15 質量%の合金、例えば、約 10 ~ 25 質量%のクロム、約 1 ~ 8 質量%のアルミニウム及び約 0 ~ 20 質量%のニッケルを有してよい。

#### 【0213】

触媒及び触媒材料の調製：

従来のCHA型モレキュラーシーブの合成

CHA構造を有するモレキュラーシーブは、当技術分野で知られている様々な技術、例えば米国特許第4,544,538号明細書(United States Patent Nos. 4,544,538) (Zones) 及び米国特許第6,709,644号明細書(United States Patent Nos. 6,709,644) (Zones) に従って調製することができ、これらの全体を参照により本明細書に組み込む。

10

#### 【0214】

NH<sub>4</sub>-チャバサイトを形成するための任意のNH<sub>4</sub>交換：

任意に、得られたアルカリ金属ゼオライトをNH<sub>4</sub>交換してNH<sub>4</sub>-チャバサイトを形成する。このNH<sub>4</sub>-イオン交換は、当該分野で公知の様々な技術、例えばBleken, F.; Bjorgen, M. Palumbo, L.; Bordiga, S.; Svelle, S.; Lillerud, K.-P.; 及びOlsbye, U. Topics in Catalysis 52, (2009), 218-228に従って行うことができる

#### 【0215】

スノーボール型モレキュラーシーブの合成

スノーボールタイプの形態の水分を有するモレキュラーシーブは、アダマンチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド(ADAOH)、水酸化ナトリウム水溶液、アルミニウムイソプロポキシド粉末及びコロイド状シリカから調製することができる。

20

#### 【0216】

同形置換ゼオライト骨格材料の合成

1つ以上の実施形態によれば、同形置換ゼオライト骨格材料を含む選択的接触還元触媒材料の合成法が提供される。特に触媒材料は、ケイ素原子とアルミニウム原子のゼオライト骨格材料を含み、ここで、ケイ素原子の一部が4価の金属で同形置換されている。

#### 【0217】

一般的に、同形置換ゼオライト骨格材料のナトリウム型は、オートクレーブ水熱合成によって0.03Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>:0.07TiO<sub>2</sub>:0.06Na<sub>2</sub>O:0.08ATMAOH:2.33H<sub>2</sub>Oのゲル組成物から調製することができる。生成物を濾過によって回収し、かつテンプレートを焼成によって除去する。最終的な結晶性材料は、X線回折調査によって特性決定することができる。

30

#### 【0218】

H型は、ナトリウム型との二回のNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>交換を通して得られるアンモニア型の焼成によって調製することができる。Tiレベルは、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>交換プロセスを通じて変化しない/安定したままである。

#### 【0219】

銅で促進された同形置換ゼオライト骨格は、所望の量の助触媒金属を達成するためにH型及びCu(OAc)<sub>2</sub>を用いたイオン交換によって調製することができる。

40

#### 【0220】

同形置換されたモレキュラーシーブの合成

1つ以上の実施形態によれば、酸化数IVを有する遷移金属を含むアンモニア貯蔵材料で同形置換されたモレキュラーシーブを含むSCR触媒材料を含むSCR触媒複合体の合成法が提供される。特にSCR触媒複合体は、ケイ素原子とアルミニウム原子のゼオライト骨格材料を有するSCR触媒材料を含み、ここで、ケイ素原子の一部が、アンモニア貯蔵材料の酸化数IVを有する遷移金属で同形置換されている。

#### 【0221】

50

一般的に、同形置換されたモレキュラーシーブのナトリウム型は、 $0.03\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : 0.07\text{TiO}_2 : 0.06\text{Na}_2\text{O} : 0.08\text{ATMAOH} : 2.33\text{H}_2\text{O}$ のゲル組成物からオートクレーブ水熱合成により調製することができる。生成物を濾過によって回収し、かつテンプレートを焼成によって除去する。最終的な結晶性材料は、X線回折調査によって特性決定することができる。

【0222】

H型は、ナトリウム型との二回の $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 交換を通して得られるアンモニア型の焼成によって調製することができる。Tiレベルは、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 交換プロセスを通じて変化しない/安定したままである。

【0223】

銅で促進された同形置換モレキュラーシーブは、所望の量の助触媒金属を達成するためにH型及び $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ を用いたイオン交換によって調製することができる。

【0224】

$\text{NO}_x$ 低減法及び排気ガス処理システム：

一般に、上記のゼオライト材料は、モレキュラーシーブ、吸着剤、触媒、触媒担体又はそれらのバインダーとして使用することができる。1つ以上の実施形態では、この材料は触媒として使用される。

【0225】

本発明の追加的な態様は、本発明の実施形態によるモレキュラーシーブの結晶の凝集体を包含する球状粒子を触媒活性材料として用いて化学反応を触媒する方法に関する。

【0226】

本発明の別の態様は、本発明の実施形態による4価の金属で同形置換されているゼオライト骨格材料を触媒活性材料として用いて化学反応を触媒する方法に関する。

【0227】

本発明の更なる態様は、SCR触媒材料と、本発明の実施形態による酸化数IVを有する遷移金属を含むアンモニア貯蔵材料とを含むSCR触媒複合体を触媒活性材料として用いて化学反応を触媒する方法に関する。

【0228】

なかでも、前記触媒材料及び触媒複合体は、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )の選択的還元(SCR)用の触媒として用いることができる； $\text{NH}_3$ の酸化のために、とりわけディーゼルシステムにおける $\text{NH}_3$ スリップの酸化のために；酸化反応における適用のために、特定の実施形態では、モレキュラーシーブの結晶の凝集体を包含する球状粒子に、追加的な貴金属成分(例えばPd、Pt)が添加される。

【0229】

1つ以上の実施形態は、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を選択的に還元する方法を提供する。1つ以上の実施形態では、この方法は、 $\text{NO}_x$ を含有する排気ガス流を、1つ以上の実施形態の触媒材料又は触媒複合体と接触させることを含む。とりわけ、選択的接触還元触媒材料がモレキュラーシーブの結晶の凝集体を包含する球状粒子を含み、該球状粒子が約0.5~約5ミクロンの範囲のメジアン粒径を有する(本発明の実施形態の触媒活性材料を用いた)窒素酸化物の選択的還元は、アンモニア又は尿素の存在下で実施される。

【0230】

アンモニアが定置発電所用に選択される還元剤であるのに対して、尿素は可動SCRシステム用に選択される還元剤である。典型的には、SCRシステムは、乗り物の排気ガス処理システムに組み込まれており、また典型的には、以下の主たる構成要素も包含する：モレキュラーシーブの結晶の凝集体を包含する球状粒子を含み、本発明の実施形態に従って該球状粒子が約0.5~約5ミクロンの範囲のメジアン粒径を有する選択的接触還元材料；尿素貯蔵タンク；尿素ポンプ；尿素投与システム；尿素インジェクター/ノズル；及び各制御ユニット。

【0231】

他の実施形態では、1つ以上の実施形態によるSCR触媒複合体は、リーンバーンガソ

10

20

30

40

50



リン直噴エンジン用の排気ガス処理システムにおいてSCR触媒として用いられる。そのような場合、1つ以上の実施形態によるSCR触媒複合体は、パッシブアンモニア-SCR触媒として機能し、かつ400以上の温度でアンモニアを効果的に貯蔵することができる。

#### 【0232】

本明細書で使用される「流」との用語は、固体又は液体の粒子状物質を含有していてもよい流動ガスの任意の組合せを大まかに指す。「ガス流」又は「排気ガス流」との用語は、液滴、固体粒子などの一緒に運ばれる非ガス状成分を含有していてもよいガス状成分の流、例えばリーンバーンエンジンの排気を意味する。リーンバーンエンジンの排気ガス流は、典型的には、燃焼生成物、不完全燃焼生成物、窒素酸化物、可燃性及び/又は炭素質の粒子状物質（スート）及び未反応の酸素及び窒素をさらに含む。

10

#### 【0233】

本発明の実施形態に関連して使用される窒素酸化物、つまり $\text{NO}_x$ との用語は、窒素酸化物、特に一酸化二窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )、一酸化窒素( $\text{NO}$ )、三酸化二窒素( $\text{N}_2\text{O}_3$ )、二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )、四酸化二窒素( $\text{N}_2\text{O}_4$ )、五酸化二窒素( $\text{N}_2\text{O}_5$ )、過酸化窒素( $\text{NO}_3$ )を示す。

#### 【0234】

本発明の更なる態様は、排気ガス処理システムに関する。1つ以上の実施形態では、排気ガス処理システムは、アンモニア、尿素及び/又は炭化水素のような還元剤、特定の実施形態ではアンモニア及び/又は尿素を任意に含有する排気ガス流と、モレキュラーシーブの結晶の凝集体を包含する該球状粒子（該球状粒子は、約0.5～約5ミクロンの範囲のメジアン粒径を有する）を含む選択的接触還元材料とを含む。この触媒材料は、排気ガス流中のアンモニアの少なくとも一部を分解するのに有効である。

20

#### 【0235】

1つ以上の実施形態では、SCR触媒材料は、基材、例えばスートフィルター上に配置してよい。スートフィルターは、キャタライズされて又はキャタライズされずに、SCR触媒材料の上流又は下流にあってよい。1つ以上の実施形態では、システムは、ディーゼル酸化触媒をさらに含んでいてよい。特定の実施形態では、ディーゼル酸化触媒は、SCR触媒材料の上流に位置している。他の特定の実施形態では、ディーゼル酸化触媒及びキャタライズドスートフィルターは、SCR触媒材料より上流にある。

30

#### 【0236】

特定の実施形態では、排気は、エンジンから排気システムの下流の位置に運ばれ、より特定の実施形態では $\text{NO}_x$ を含有し、その場合、還元剤が添加され、かつ添加された還元剤を有する排気ガス流は、SCR触媒材料に運ばれる。

#### 【0237】

例えば、キャタライズドスートフィルター、ディーゼル酸化触媒及び還元剤は、国際公開第2008/106519号(WO 2008/106519)に記載されており、これを参照により本明細書に組み込む。特定の実施形態では、スートフィルターは、一方の方向（入口方向）からチャンネルに流入するガス流が、チャンネル壁を通して該チャンネルから他方の方向（出口方向）に流出することができるようにチャンネルが交互に遮られているウォールフロー型基材を含む。

40

#### 【0238】

アンモニア酸化( $\text{AMO}_x$ )触媒を、1つ以上の実施形態のSCR触媒材料又は触媒複合体の下流に設けることで、システムからスリップしたアンモニアを除去することができる。特定の実施形態では、 $\text{AMO}_x$ 触媒は、白金族金属、例えば白金、パラジウム、ロジウム又はそれらの組合せを含んでいてよい。

#### 【0239】

そのような $\text{AMO}_x$ 触媒は、SCR触媒を含む排気ガス処理システムにおいて有用である。本出願の譲受人に譲渡された米国特許第5,516,497号明細書(United States Patent No. 5,516,497)（この全体を参照により本明細書に組み込む）に述べられている

50

ように、酸素、窒素酸化物及びアンモニアを含有するガス流を、第1及び第2の触媒に順次通過させることができ、ここで、第一の触媒は、窒素酸化物の還元に好都合であり、かつ第二の触媒は、過剰のアンモニアの酸化又は他の分解に好都合である。米国特許第5,516,497号明細書に記載されているように、第1の触媒は、ゼオライトを含むSCR触媒であってよく、かつ第2の触媒は、ゼオライトを含む $\text{AMO}_x$ 触媒であってよい。

#### 【0240】

$\text{AMO}_x$  及び/又はSCR触媒組成物を、フロースルー型又はウォールフロー型のフィルター上にコーティングしてよい。ウォールフロー型基材が利用される場合、得られるシステムは、ガス状汚染物質と一緒に粒子状物質を除去することができる。ウォールフロー型フィルター基材は、コージエライト、チタン酸アルミニウム又は炭化ケイ素といった当該技術分野でよく知られている材料から構成されてよい。ウォールフロー型基材上への触媒組成物の負荷量は、多孔度及び壁厚といった基材特性に依存し、かつ典型的には、フロースルー型基材上への負荷量よりも低くなることを理解されたい。

#### 【0241】

これから、本発明を以下の実施例を参照することにより説明する。本発明のいくつかの例示的な実施形態を説明する前に、本発明は、以下の説明に記載される構成又はプロセスステップの詳細に限定されないことを理解されたい。本発明は、他の実施形態が可能であり、かつ様々な手法で実施又は実行されることが可能である。

#### 【0242】

##### 実施例

##### 比較例1 - 触媒組成物及び触媒物品の調製

$\text{CuCHA}$  粉末触媒を、合成ゲルを含有する $\text{ADAOH}$  (トリメチル-1-アダマンチルアンモニウムヒドロキシド)を用いたチャバサイトの結晶化、チャバサイト生成物の分離、乾燥及び焼成によって、有機テンプレート( $\text{ADAOH}$ )を除去することで調製した。水、 $\text{ADAOH}$  溶液及び水酸化ナトリウム水溶液をメイクダウタンクの中に添加して数分間混合した。次いで、アルミニウム供給源を3~5分間で添加した。次いで、コロイド状シリカを撈拌しながら5分間で添加した。混合をさらに30分間続けて、均一な組成の粘性ゲルを得た。ゲルをオートクレーブに移した。オートクレーブを170 に加熱して、撈拌を維持しながら18時間結晶化を続けた。反応器を<50 に冷却して、取り出す前に大気圧までベントした。水熱結晶化後、得られた懸濁液のpHは11.5であった。懸濁液を脱イオン水と混合して、磁器製の吸引フィルターで濾過した。次いで、湿った生成物を空气中で120 の温度に4時間加熱した。次いでさらに、乾燥した生成物を、テンプレートを除去してC含有率が0.1質量%未満になるように空气中で600 にて5時間焼成した。

#### 【0243】

図5の結晶形態のSEM画像で観察することができるように、合成時のままの材料(比較例1)は、5000xの倍率でのSEM分析(二次電子像)によって同定されるように、凝集した形態を有さない。

#### 【0244】

そのとき、焼成された生成物は、金属含有触媒を得るためにCuとイオン交換可能な状態にあった。

#### 【0245】

Na型CHAと銅イオンとの間のイオン交換反応は、スラリーを約60 で約1時間撈拌することにより行った。次いで、得られた混合物を濾過して濾過ケーキを得て、濾過ケーキを、濾液が透明かつ無色になるまで脱イオン水で3回に分けて洗浄して、洗浄したサンプルを乾燥した。

#### 【0246】

得られた $\text{CuCHA}$  触媒は、ICP分析によって測定して、CuOを約3~3.5質量%の範囲で含んでいた。 $\text{CuCHA}$  スラリーを、40%の目標固体へと調製した。スラリーを粉碎して、希釈酢酸に溶かした酢酸ジルコニウムのバインダー( $\text{ZrO}_2$  30%を

有)を撈拌しながらスラリー中に添加した。

#### 【0247】

このスラリーを、400 c p s i (平方インチ当たりセル)のセル密度及び6.5ミルの壁厚さを有する1インチD x 3インチLのセル状セラミックコア(1" Dx3" L cellular ceramic cores)上にコーティングした。コーティングしたコアを110 で3時間乾燥して、約400 で1時間焼成した。コーティングプロセスを1回繰り返すことで、2~3 g / i n<sup>3</sup>の範囲の目標ウォッシュコート負荷量を得た。

#### 【0248】

##### 実施例2

追加的に水を添加した以外は、比較例1と同じ原料を使用して、本発明の凝集(スノーボール)CHA材料を調製した。ゲルメイクダウンの手順も比較例1と同じであった。オートクレーブを160 に加熱して、撈拌を維持しながら結晶化を30時間続けた。反応器を<50 に冷却して、取り出す前に大気圧までベントした。水熱結晶化後、得られた懸濁液のpHは12.0であった。懸濁液を脱イオン水と混合して、磁器製の吸引フィルターで濾過した。次いで、湿った生成物を空气中で120 の温度に4時間加熱した。次いでさらに、乾燥した生成物を、テンプレートを除くしてC含有率が0.1質量%未満になるように空气中で600 にて5時間焼成した。

#### 【0249】

図6の結晶形態のSEM画像で観察することができるように、合成時のままのスノーボール材料(実施例2)は、5000xの倍率でのSEM分析(二次電子像)によって同定されるように、1~2μmの直径サイズを有する球体の特徴的な二次構造を有する。モレキュラーシーブの個々の結晶は、約100~200nmの範囲の結晶サイズを有する。

#### 【0250】

##### 実施例3 - Cu促進

実施例2のNa型CHAと銅イオンとの間のイオン交換反応を、スラリーを約60 で約1時間撈拌することにより行った。次いで、得られた混合物を濾過して濾過ケーキを得て、濾過ケーキを、濾液が透明かつ無色になるまで脱イオン水で3回に分けて洗浄して、洗浄したサンプルを乾燥した。

#### 【0251】

得られたCuCHA触媒は、ICP分析によって測定して、CuOを約1.5~4質量%の範囲で含んでいた。CuCHAスラリーを、40%の目標固体へと調製した。スラリーを粉砕して、希釈酢酸に溶かした酢酸ジルコニウムのバインダー(ZrO<sub>2</sub> 30%を含有)を撈拌しながらスラリー中に添加した。

#### 【0252】

##### 実施例4 - ウォッシュコートの調製

次いで、実施例3のスラリーを基材上に2.1 g / i n<sup>3</sup>のウォッシュコート負荷量までコーティングした。ウォッシュコートを空气中で130 にて5分間乾燥した。最終コーティングの後、基材を450 で1時間焼成した。

#### 【0253】

##### 実施例5 - CuO負荷量の調査

フレッシュ触媒コアの窒素酸化物選択的接触還元(SCR)効率及び選択率を、NO 500 ppm、NH<sub>3</sub> 500 ppm、O<sub>2</sub> 10%、H<sub>2</sub>O 5%、N<sub>2</sub> 残分の供給ガス混合物を1インチD x 3インチLの触媒コアを収容する定常状態反応器に添加することによって測定した。反応は、150 ~ 460 の温度範囲にまたがって80,000 h r<sup>-1</sup>の空間速度で行った。

#### 【0254】

サンプルを、H<sub>2</sub>O 10%の存在下で750 にて5時間、水熱劣化させた後、フレッシュ触媒コアのSCR評価のために、上で概略を述べたのと同じ方法で窒素酸化物SCR効率及び選択率の測定を行った。

#### 【0255】

図7は、 $\text{NO}_x$ 変換率(%)対 $\text{CuO}$ 負荷率(質量%)を示す棒グラフである。

【0256】

図8は、 $\text{N}_2\text{O}$ 生成量(ppm)対 $\text{CuO}$ 負荷率(質量%)を示す棒グラフである。

【0257】

実施例6 -  $\text{NO}_x$ 変換率

フレッシュ触媒コアの窒素酸化物選択的接触還元(SCR)効率及び選択率を、 $\text{NO}$  500 ppm、 $\text{NH}_3$  500 ppm、 $\text{O}_2$  10%、 $\text{H}_2\text{O}$  5%、 $\text{N}_2$  残分の供給ガス混合物を1インチD×3インチLの触媒コアを収容する定常状態反応器に添加することによって測定した。反応は、150 ~ 460 の温度範囲にまたがって80,000  $\text{hr}^{-1}$ の空間速度で行った。

10

【0258】

サンプルを、 $\text{H}_2\text{O}$  10%の存在下で750 にて5時間、水熱劣化させた後、フレッシュ触媒コアのSCR評価のために、上で概略を述べたのと同じ方法で窒素酸化物SCR効率及び選択率の測定を行った。

【0259】

図9は、実施例1(比較)の触媒対実施例3の本発明による触媒( $\text{CuO}$  3.2%を有する)に関する $\text{NO}_x$ 変換率(%)対温度( )を示すグラフである。

【0260】

図10は、実施例1(比較)の触媒対実施例3の本発明による触媒( $\text{CuO}$  3.2%を有する)に関する $\text{NO}_x$ 生成量(ppm)対温度( )を示すグラフである。

20

【0261】

図11は、実施例1(比較)の触媒対実施例3の本発明による触媒( $\text{CuO}$  3.2%を有する)に関する $\text{NH}_3$ スリップ20 ppmでの $\text{NO}_x$ 変換率(%)を示す棒グラフである。実施例3の触媒は、 $\text{NH}_3$ スリップ20 ppmでの有意により高い $\text{NO}_x$ 変換率(約15%高い)を示し、これがエンジン試験条件時の改善された過渡性能の指標となる。

【0262】

図9~11に示されるように、スノーボール形態は、スノーボール形態を有さないSCR触媒材料に対して、改善された $\text{NO}_x$ 変換効率及びより低い $\text{N}_2\text{O}$ 生成量を有するSCR触媒材料をもたらす。

【0263】

30

同形置換されたモレキュラーシーブ

実施例7

同形置換されたゼオライト材料( $\text{Na} - [\text{Ti}] \text{CHA}$ )を、 $0.03 \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : 0.07 \text{TiO}_2 : 0.06 \text{Na}_2\text{O} : 0.08 \text{ATMAOH} : 2.33 \text{H}_2\text{O}$ のゲル組成物から、155 で5日間のオートクレーブ水熱合成により調製した。生成物を濾過によって回収し、かつテンプレートを600 で5時間の焼成によって除去した。最終的な結晶性材料は、CHA相>90%を示すX線粉末回折パターン及びXRFによる25のシリカ/アルミナ比(SAR)を有していた。

【0264】

実施例8

40

同形置換されたゼオライト材料( $\text{H} - [\text{Ti}] \text{CHA}$ )を、実施例7の材料( $\text{Na} - [\text{Ti}] \text{CHA}$ )との二回の $\text{NH}_4\text{NO}_3$ (2.4M)交換を通して得られる $\text{NH}_4 - [\text{Ti}] \text{CHA}$ の500 の焼成(4時間)によって調製した。Tiレベルは、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 交換プロセスを通じて変化しない(4.3%対4.5%)。

【0265】

実施例9 - 比較

ゼオライト材料H-CHAの調製を、実施例8( $\text{H} - [\text{Ti}] \text{CHA}$ )のプロセスに従って行ったが、合成ゲルにTiは添加しなかった。

【0266】

実施例10

50

銅で促進された同形置換ゼオライト材料 ( $\text{Cu}_{2.72} - [\text{Ti}] \text{CHA}$ ) を、実施例 8 の材料 ( $\text{H} - [\text{Ti}] \text{CHA}$ ) 及び  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  (0.06 M) を用いた 50 でのイオン交換 (2 時間) によって調製し、これは Cu 含有率 2.72 % (ICP) を示した。

#### 【0267】

##### 実施例 11

銅で促進された同形置換ゼオライト材料 ( $\text{Cu}_{3.64} - [\text{Ti}] \text{CHA}$ ) を、実施例 8 の材料 ( $\text{H} - [\text{Ti}] \text{CHA}$ ) 及び  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  (0.125 M) を用いた 50 でのイオン交換 (2 時間) によって調製し、これは Cu 含有率 3.64 % (ICP) を示した。

10

#### 【0268】

##### 実施例 12 - 比較

標準的な銅促進ゼオライト材料 ( $\text{Cu}_{2.75} - \text{CHA}$ ) を、米国特許第 8404203 (B2) 号明細書 (U.S. 8404203B2) で提供される方法に従って調製し、これは実施例 9 に匹敵する Cu 含有率 (2.75 %) を有していた。この材料を、ベンチマークのための基準として提供する。

#### 【0269】

##### 実施例 13 - 比較

標準的な銅促進ゼオライト材料 ( $\text{Cu}_{3.84} - \text{CHA}$ ) を、米国特許第 8404203 (B2) 号明細書で提供される方法に従って調製し、これは実施例 10 に匹敵する Cu 含有率 (3.84 %) を有していた。この材料を、ベンチマークのための基準として提供する。

20

#### 【0270】

##### 実施例 14

四面体位置での Ti の取込みは、図 12 に示されるように、 $940 \sim 980 \text{ cm}^{-1}$  での Ti を伴う骨格ストレッチ ( $\text{Ti} - \text{O} - \text{Si}$ ) のフィンガープリントによって証明される。

#### 【0271】

##### 実施例 15

図 13 に示されるように、Ti を伴う骨格ストレッチからのフィンガープリント振動に加えて、高原子価の骨格 Ti (IV) に基づく骨格の酸性度の向上が、その形成に強いルイス酸性を必要とする  $\text{NO}^+$  の強度増大からも証明される。

30

#### 【0272】

##### 実施例 16

実施例 10 及び 11 の化合物を提供する同形置換されたゼオライト材料  $[\text{Ti}] \text{CHA}$  の酸点に Cu を交換した後、 $\text{NO}^+$  の形成に影響はない。図 14 に示されるように、実施例 10 の材料 ( $\text{Cu}_{2.72} - [\text{Ti}] \text{CHA}$ ) は、平衡状態で未改変の比較例 12 ( $\text{Cu}_{2.75} - \text{CHA}$ ) に比べてより多くの  $\text{NO}^+$  を生成する優れた能力を示す。求核剤、例えば  $\text{NH}_3$  に対する  $\text{NO}^+$  の高い反応性の性質を考慮すると、実施例 10 ( $\text{Cu} - [\text{Ti}] \text{CHA}$ ) からの低温 (例えば 200 ) で観察された有意な反応性の上昇は、触媒上での  $\text{NO}^+$  の改善された生成及び保持に基づくものと立証される。

40

#### 【0273】

##### 実施例 17

図 15 の SEM 画像で観察することができるよう、合成時のままの  $[\text{Ti}] \text{CHA}$  (実施例 8) は、5000x の倍率での SEM 分析 (二次電子像) によって同定されるように、 $1 \sim 2 \mu\text{m}$  の直径サイズを有する球体として特徴的な二次構造を有する。

#### 【0274】

##### 実施例 18

実施例 10 の材料 ( $\text{Cu} - [\text{Ti}] \text{CHA}$ ) を、フロースルー型セラミック基材上に  $2.1 \text{ g/in}^3$  の負荷量でウォッシュコートした。典型的な SCR 試験条件には、シミュ

50

レートされたディーゼル排気ガス ( $\text{NO}$  500 ppm、 $\text{NH}_3$  500 ppm、 $\text{O}_2$  10%、 $\text{H}_2\text{O}$  5% 及び  $\text{N}_2$  残分) 並びに 200 ~ 600 の温度点が含まれる。様々な温度での  $\text{NO}$  及び  $\text{NH}_3$  の変換を FTIR によってモニターする。長期水熱耐久性を評価する必要がある場合、 $\text{H}_2\text{O}$  10% に 750 で 5 時間暴露する劣化 (aging) 条件をとる。

#### 【0275】

図 18A 及び図 18B の SEM 画像に示されるように、合成時のままの  $\text{Cu} - [\text{Ti}] \text{CHA}$  は、標準的な銅促進ゼオライト材料、つまり  $\text{Cu} - \text{CHA}$  と比較した場合に非常に多孔質であるウォッシュコート (図 18B) をもたらす。

#### 【0276】

##### 実施例 19

この材料の多孔性及び粒子サイズは、図 19 に呈示されている。図 19 に示されるように、Hg 浸入測定によって示すと、 $\text{Cu} - [\text{Ti}] \text{CHA}$  (実施例 10) から形成されたウォッシュコートは、未改変の  $\text{Cu} - \text{CHA}$  (実施例 12) と比較して、より大きな細孔に向かって空隙率分布を有する。

#### 【0277】

ウォッシュコートの多孔性の増大に加えて、合成時のままの  $\text{Cu} - [\text{Ti}] \text{CHA}$  は、標準的な銅促進ゼオライト材料の粒子サイズよりも相当大きい粒子サイズをもたらす。

#### 【0278】

##### 実施例 20

触媒 ( $\text{Cu} - [\text{Ti}] \text{CHA}$ ) を、フロースルー型セラミック基材上に  $2.1 \text{ g/in}^3$  の負荷量でウォッシュコートした。典型的な SCR 試験条件には、シミュレートされたディーゼル排気ガス ( $\text{NO}$  500 ppm、 $\text{NH}_3$  500 ppm、 $\text{O}_2$  10%、 $\text{H}_2\text{O}$  5% 及び  $\text{N}_2$  残分) 並びに 200 ~ 600 の温度点が含まれる。様々な温度での  $\text{NO}$  及び  $\text{NH}_3$  の変換を FTIR によってモニターする。長期水熱耐久性を評価する必要がある場合、 $\text{H}_2\text{O}$  10% に 750 で 5 時間暴露する劣化条件をとる。

#### 【0279】

図 16 に示されるように、骨格 Ti (実施例 10) の助けを借りて、200 での SCR 性能は、同等の  $\text{Cu}$  % で Ti を含まない類似のサンプル (実施例 6) と比べて有意に改善され、かつ高温 (600) での  $\text{NO}_x$  変換効率は全く犠牲にされないことが観察される。

#### 【0280】

##### 実施例 21

図 17 に示されるように、高温水熱劣化後の高い  $\text{Cu}$  含有率 (例えば、 $\text{SAR} = 30$  で  $\text{Cu} \% > 2.5\%$ ) の結果、 $\text{CuO}$  が形成し、これが  $\text{NH}_3$  を活発に消費し、高温端での SCR 性能を低下させる。骨格 Ti (実施例 11) の存在は、 $\text{Cu}$  負荷量が高いサンプルによる高温領域での  $\text{NH}_3$  消費を軽減するのに役立つ。

#### 【0281】

##### 実施例 22

同形置換されたゼオライト材料 ( $\text{Na} - [\text{Ti}] \text{AEI}$ ) を、実施例 7 の材料と同じように調製する。生成物を濾過によって回収して、テンプレート を 600 で 5 時間の焼成によって除去する。

#### 【0282】

##### 実施例 23

同形置換されたゼオライト材料 ( $\text{H} - [\text{Ti}] \text{AEI}$ ) を、実施例 22 の材料 ( $\text{Na} - [\text{Ti}] \text{AEI}$ ) との二回の  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  交換 (2.4 M) を通して得られる  $\text{NH}_4 - [\text{Ti}] \text{AEI}$  の 500 での焼成 (4 時間) によって調製する。

#### 【0283】

##### 実施例 24

銅で促進された同形置換ゼオライト材料 ( $\text{Cu} - [\text{Ti}] \text{AEI}$ ) を、実施例 23 の材

10

20

30

40

50

料 ( $\text{H} - [\text{Ti}] \text{AEI}$ ) 及び  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  (0.06 M) を用いた 50 でのイオン交換 (2 時間) によって調製する。

【0284】

実施例 25

同形置換されたゼオライト材料 ( $\text{Na} - [\text{Ti}] \text{AFX}$ ) を、実施例 7 の材料と同じように調製する。生成物を濾過によって回収して、テンプレート を 600 で 5 時間の焼成によって除去する。

【0285】

実施例 26

同形置換されたゼオライト材料 ( $\text{H} - [\text{Ti}] \text{AFX}$ ) を、実施例 25 の材料 ( $\text{Na} - [\text{Ti}] \text{AFX}$ ) との二回の  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  交換 (2.4 M) を通して得られる  $\text{NH}_4 - [\text{Ti}] \text{AFX}$  の 500 での焼成 (4 時間) によって調製する。

【0286】

実施例 27

銅で促進された同形置換ゼオライト材料 ( $\text{Cu} - [\text{Ti}] \text{AFX}$ ) を、実施例 26 の材料 ( $\text{H} - [\text{Ti}] \text{AFX}$ ) 及び  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  (0.06 M) を用いた 50 でのイオン交換 (2 時間) によって調製する。

【0287】

実施例 28

同形置換されたゼオライト材料 ( $\text{Na} - [\text{Ti}] \text{CHA}$ ) を、 $0.03 \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : 0.07 \text{TiO}_2 : 0.06 \text{Na}_2\text{O} : 0.08 \text{ATMAOH} : 2.33 \text{H}_2\text{O}$  のゲル組成物から、155 で 5 日間のオートクレーブ水熱合成により調製した。生成物を濾過によって回収して、テンプレート を 600 で 5 時間の焼成によって除去した。最終的な結晶性材料は、CHA 相 > 90 % を示す X 線粉末回折パターン及び XRF による 25 の SAR を有していた。他の SAR、例えば 20 は、出発ゲルにおける  $\text{Si} / \text{Al}$  比を適切に調節することによっても得ることができる。

【0288】

実施例 29

同形置換されたゼオライト材料 ( $\text{H} - [\text{Ti}] \text{CHA}$ ) を、実施例 28 の材料 ( $\text{Na} - [\text{Ti}] \text{CHA}$ ) との二回の  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (2.4 M) 交換を通して得られる  $\text{NH}_4 - [\text{Ti}] \text{CHA}$  の 500 での焼成 (4 時間) によって調製した。Ti レベルは、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  交換プロセスを通じて変化しなかった (4.3 % 対 4.5 %)。

【0289】

実施例 30

ゼオライト材料  $\text{H} - \text{CHA}$  の調製を、実施例 28 及び 29 の方法に従って行ったが、ゼオライト水熱結晶化のための初期合成ゾルゲルに Ti は添加しなかった。

【0290】

実施例 31

銅で促進された同形置換ゼオライト材料 ( $\text{Cu} - [\text{Ti}] \text{CHA}$  (SAR 20)) を、実施例 29 の材料 ( $\text{H} - [\text{Ti}] \text{CHA}$ ) 及び  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  を用いた 50 でのイオン交換 (2 時間) によって調製した。交換プロセスにおいて Cu 濃度を変化させることで、一連の銅ゼオライトがもたらされた：例えば  $\text{Cu}_{2.46} - [\text{Ti}] \text{CHA}$  (実施例 31a)、 $\text{Cu}_{3.03} - [\text{Ti}] \text{CHA}$  (実施例 31b)、 $\text{Cu}_{3.64} - [\text{Ti}] \text{CHA}$  (実施例 31c) 及び  $\text{Cu}_{3.78} - [\text{Ti}] \text{CHA}$  (実施例 31d) (Cu の後の数字は Cu 百分率を示す)。

【0291】

実施例 32

標準的な銅促進ゼオライト材料 ( $\text{Cu}_{2.75} - \text{CHA}$ ) を、米国特許第 8404203 (B2) 号明細書で提供される方法に従って調製し、かつベンチマークのための基準として提供した。

10

20

30

40

50

## 【0292】

## 実施例33 - 比較

Fe-CHA (Fe: 2.5%) の合成を、Cu-CHAと同じように行い(ただし、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を溶液交換で用いた)、比較サンプルとして選択した。

## 【0293】

## 実施例34 - 比較

BASF社からの市販のFe-ベータを比較サンプルとして選択した。

## 【0294】

## 実施例35 - 比較

Sued-Chemie社からの市販のFe-MFI (SCP-306)を比較サンプルとして選択した。 10

## 【0295】

## 実施例36

図20に示されるように、骨格Tiの存在下では、高温ゾーンで吸着されたNH<sub>3</sub>は、15.2から19.1 cm<sup>3</sup>/gに増加しただけでなく、脱着温度はわずかに10 だけ上昇しており(例えば470 から480 に)、これはNH<sub>3</sub>貯蔵成分として機能する酸性プロトン以外のルイス酸点がより強いことを示す(実施例29対実施例30)。

## 【0296】

## 実施例37

図21に示されるように、Cu交換後、Cu百分率の上昇により向上したのは、中間温度ゾーン、例えば250 ~ 400 におけるNH<sub>3</sub>貯蔵量のみであった。最高脱着ピークの積分値は、Cu-CHA (実施例32)、Cu<sub>2.46</sub>-[Ti]CHA (実施例31a)、Cu<sub>3.03</sub>-[Ti]CHA (実施例31)、Cu<sub>3.64</sub>-[Ti]CHA (実施例31c)について、それぞれ12.8、23.8、28.8及び23.8 cm<sup>3</sup>/gであった。Ti含有Cu-[Ti]CHAサンプルは、400 超で二倍のNH<sub>3</sub>保持能を一貫して示した(実施例32対実施例31)。 20

## 【0297】

## 実施例38

図22に示されるように、しかしながら、他のより低い原子価遷移金属、例えばFe (III)の存在は、400 超でのNH<sub>3</sub>貯蔵量の効果的な促進を有していなかった。Fe-MFI、Fe-CHA、Fe-ベータの高温時(> 400 )貯蔵容量は、それぞれ13.6、12.8、7.9 cm<sup>3</sup>/gであり、これらは未変更のCu-CHAと同様のレベルであった。 30

## 【0298】

## 実施例39

Cu-CHA (実施例32)及びCu<sub>3.64</sub>-[Ti]CHA (実施例31c)の両方を、等しいウォッシュコート負荷量でハニカム上にコーティングして、温度(200、300、400、450 及び500 )にてH<sub>2</sub>O 5%の存在下でのNH<sub>3</sub>貯蔵量を測定した。図23に示されるように、骨格Tiにより補助されて、400 までで未変更のCu-CHAの場合よりも多くの化学吸着されたNH<sub>3</sub>がCu-[Ti]CHA 上に一貫して見出された。 40

## 【0299】

## 実施例40

共沈プロセスからのTi、Si、Alベースの酸化物からなるTiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びSiO<sub>2</sub>を有する市販の非ゼオライト複合材料もまた、高温でのNH<sub>3</sub>貯蔵特性を示した。図24に示されるように、Cu-CHA (実施例32)と比較して市販の材料の貯蔵容量は低いが、脱着温度はさらに上昇した。

## 【0300】

## 実施例41

同形置換されたゼオライト材料(Na-[Ti]AEI)を、実施例22の材料と同じ 50



ように調製する。生成物を濾過によって回収して、テンプレートを600で5時間の焼成によって除去する。

【0301】

実施例42

同形置換されたゼオライト材料(H-[Ti]AEI)を、実施例41の材料(Na-[Ti]AEI)との二回の $\text{NH}_4\text{NO}_3$ (2.4M)交換を通して得られる $\text{NH}_4$ -[Ti]AEIの500での焼成(4時間)によって調製する。

【0302】

実施例43

銅で促進された同形置換ゼオライト材料( $\text{Cu}$ -[Ti]AEI)を、実施例42の材料(H-[Ti]AEI)及び $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.06M)を用いた50でのイオン交換(2時間)によって調製する。

【0303】

実施例44

同形置換されたゼオライト材料(Na-[Ti]AFX)を、実施例25の材料と同じように調製する。生成物を濾過によって回収して、テンプレートを600で5時間の焼成によって除去する。

【0304】

実施例45

同形置換されたゼオライト材料(H-[Ti]AFX)を、実施例44の材料(Na-[Ti]AFX)との二回の $\text{NH}_4\text{NO}_3$ (2.4M)交換を通して得られる $\text{NH}_4$ -[Ti]AFXの500での焼成(4時間)によって調製する。

【0305】

実施例46

銅で促進された同形置換ゼオライト材料( $\text{Cu}$ -[Ti]AFX)を、実施例45の材料(H-[Ti]AFX)及び $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.06M)を用いた50でのイオン交換(2時間)によって調製する。

【0306】

本明細書で(特に添付の特許請求の範囲に関連して)述べられる材料及び方法を説明する文脈での用語「a」及び「an」及び「the」並びに同様の指示対象の使用は、本明細書で別段の指示がない限り又は文脈と明らかに矛盾しない限り、単数形及び複数形の両方を含むものと解釈されるべきである。本明細書での値の範囲の列挙は、本明細書で別段の指示がない限り、範囲内に含まれる個別の各値を個々に参照する簡単な方法として用いることを単に意図したものであって、個別の各値は、個々に本明細書に列挙されているように本明細書に組み込まれる。本明細書に記載されるすべての方法は、本明細書で別段の指示がない限り又は文脈と明らかに矛盾しない限り、任意の適切な順序で実施することができる。本明細書で提供される任意のあらゆる実施例、又は例示的な用語(例えば「～など、～といった」)の使用は、単に材料及び方法をわかりやすく説明することを意図しており、特に特許請求されていない限り範囲を限定するものではない。本明細書中のいかなる用語も、特許請求されていない任意の要素が、開示された材料及び方法の実施に必須であることを示すものと解釈されるべきではない。

【0307】

本明細書を通して、「1つの実施形態」、「特定の実施形態」、「1つ以上の実施形態」又は「実施形態」の参照は、実施形態に関連して記載された特定の特徵、構造、材料又は特性が、本発明の少なくとも1つの実施形態に含まれることを意味する。したがって、本明細書を通して様々な箇所での「1つ以上の実施形態では」、「特定の実施形態では」、「1つの実施形態では」又は「実施形態では」などの文言が出現しても、必ずしも本発明の同じ実施形態を指すとは限らない。さらに、個別の特徵、構造、材料又は特性は、1つ以上の実施形態で任意の適切な形で組み合わせることができる。

【0308】

10

20

30

40

50

特定の実施形態を参照して本発明を説明してきたが、これらの実施形態は、本発明の原理及び用途の単なる例示であることを理解されたい。本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、本発明の方法及び装置に対して様々な変形及び変更が可能であることは、当業者には明らかである。したがって、本発明は、添付の特許請求の範囲及びそれらの等価物の範囲内にある変形及び変更を含むことが意図される。

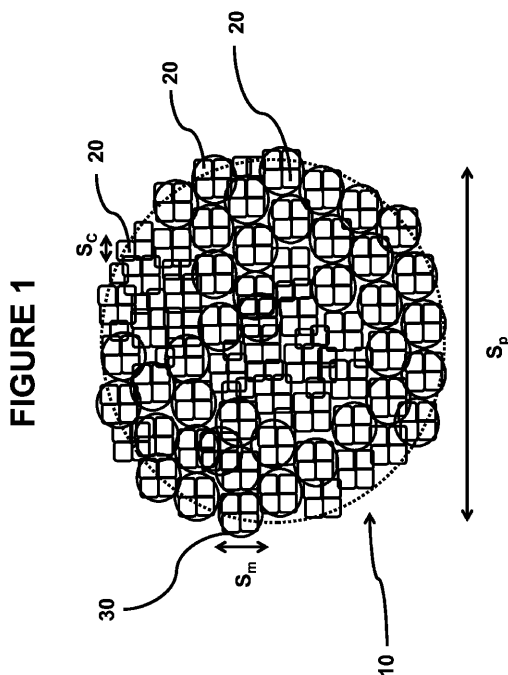
【符号の説明】

【0309】

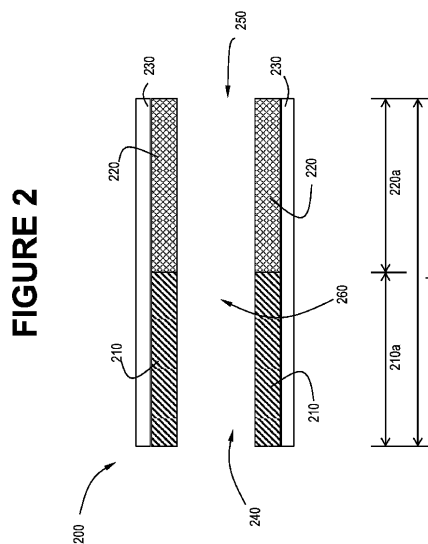
10 球状粒子、 20 モレキュラーシーブ結晶、 30 ミクロ凝集体、 200 S C R触媒複合体、 210 アンモニア貯蔵材料、 220 S C R触媒材料、 230 基材、 240 入口端、 250 出口端、 260 チャネル、 210a 第1のゾーン、 220a 第2のゾーン、 110 S C R触媒複合体、 112 基材、 113 基材、 118 アンモニア貯蔵材料、 120 S C R触媒材料、 122a 入口端、 124a 出口端、 122b 入口端、 124b 出口端、 118a 第1のゾーン、 120a 第2のゾーン、 35 ウォールフロー型フィルター基材、 52 通路、 53 内壁、 54 入口、 56 出口、 58 入口プラグ、 60 出口プラグ、 62 ガス流、 64 塞がれていない入口、 66 出口側

10

【図1】

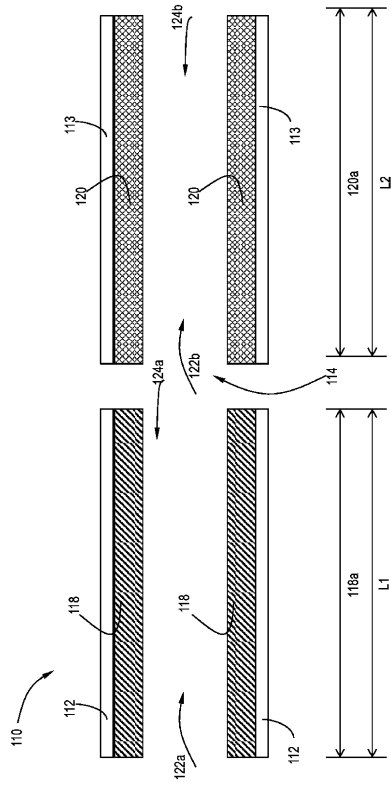


【図2】



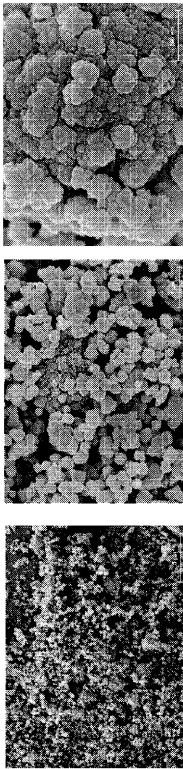
【図 3】

FIGURE 3



【図 5】

FIGURE 5



【図 4 A】

【図 4 B】

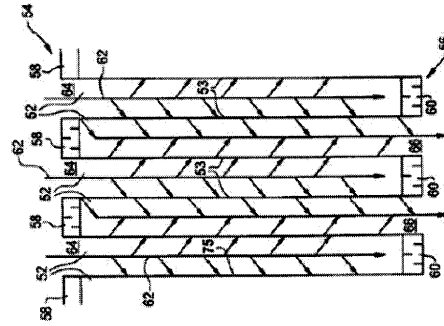
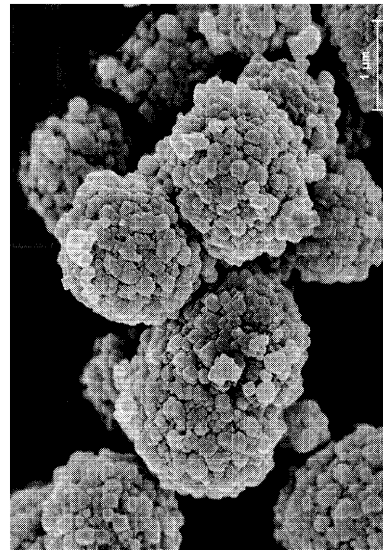
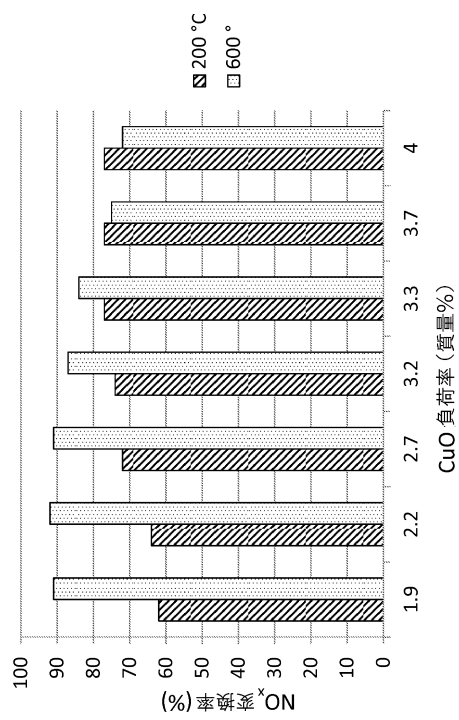


FIGURE 6

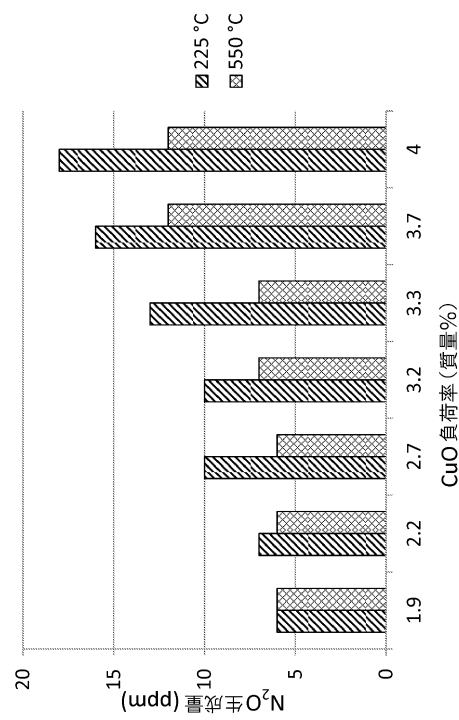
【図 6】



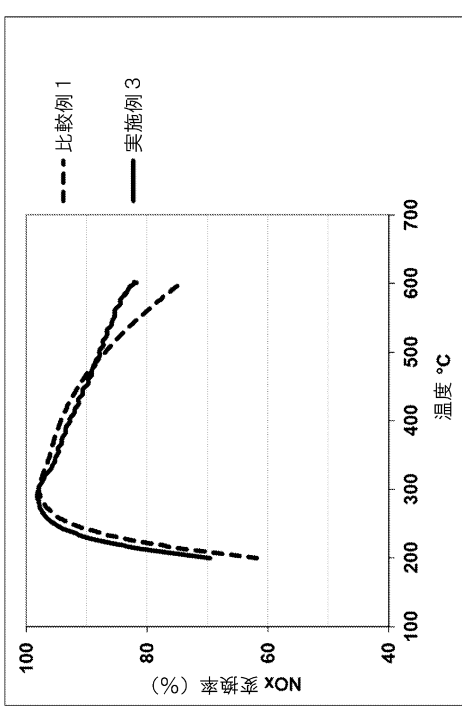
【 図 7 】



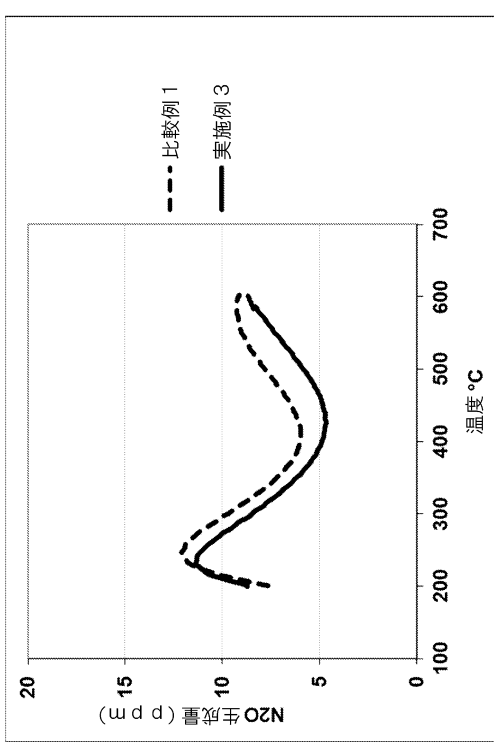
【 図 8 】



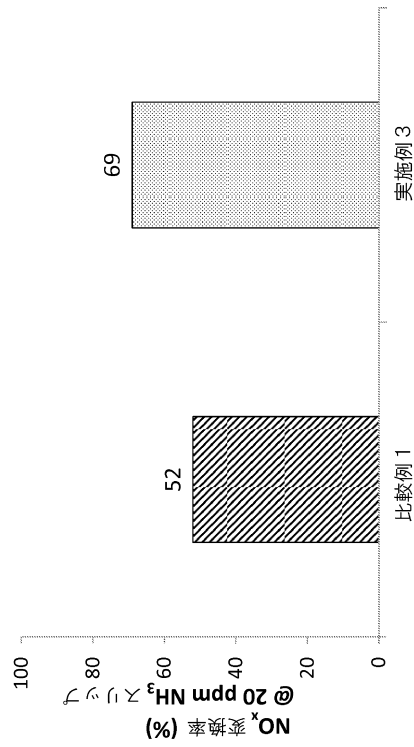
【 図 9 】



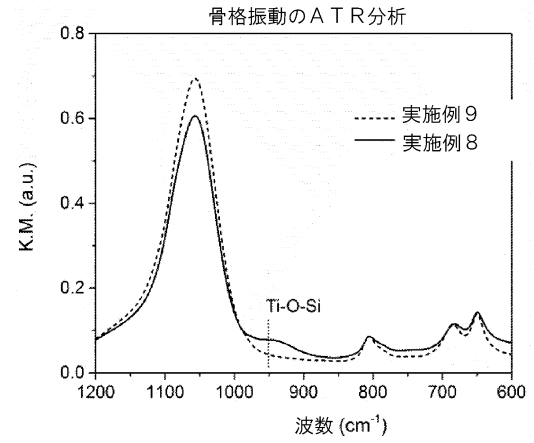
【 図 10 】



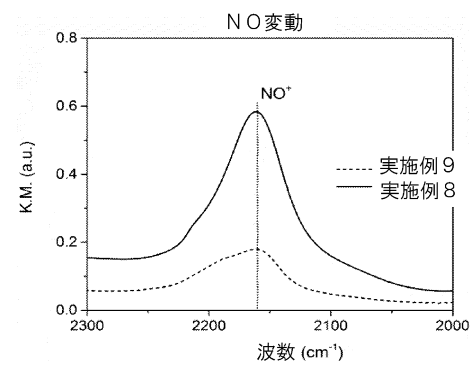
【図 1 1】



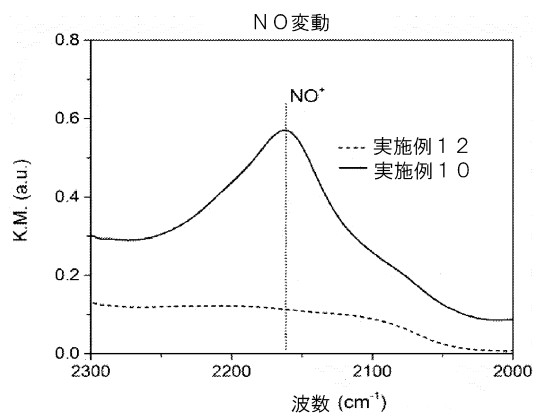
【図 1 2】



【図 1 3】



【図 1 4】



【図 1 5】

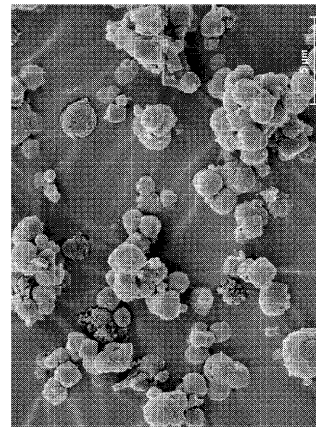
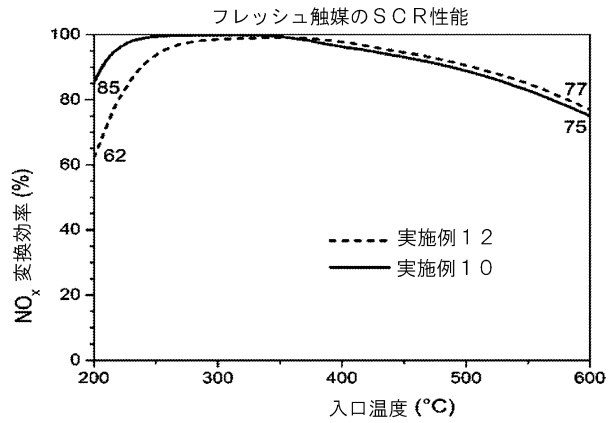
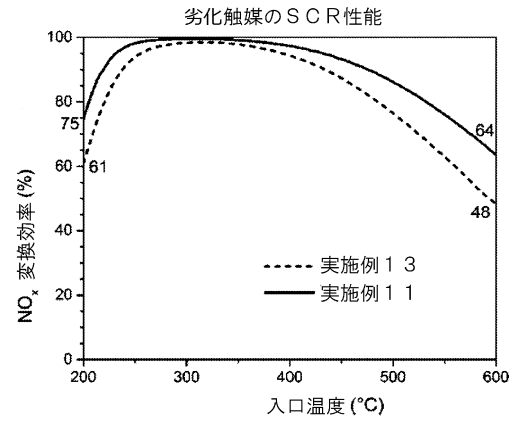


FIGURE 15

【図 16】



【図 17】



【図 18 A】

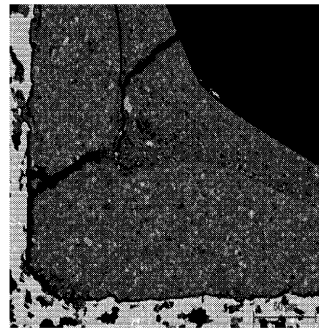


FIGURE 18A

【図 18 B】

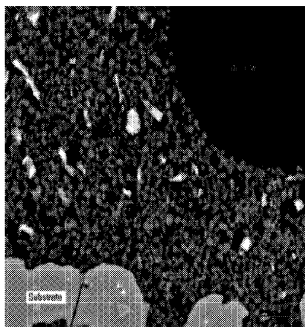
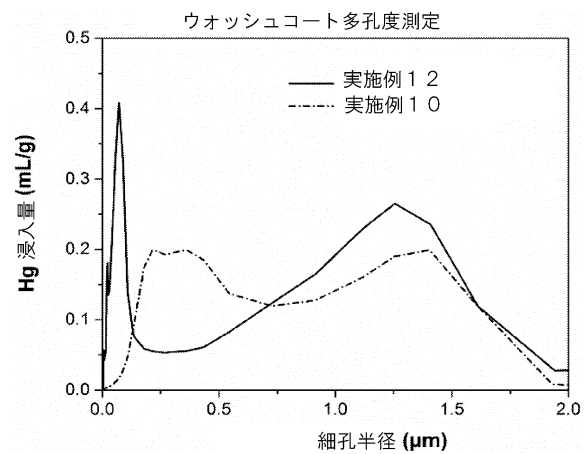
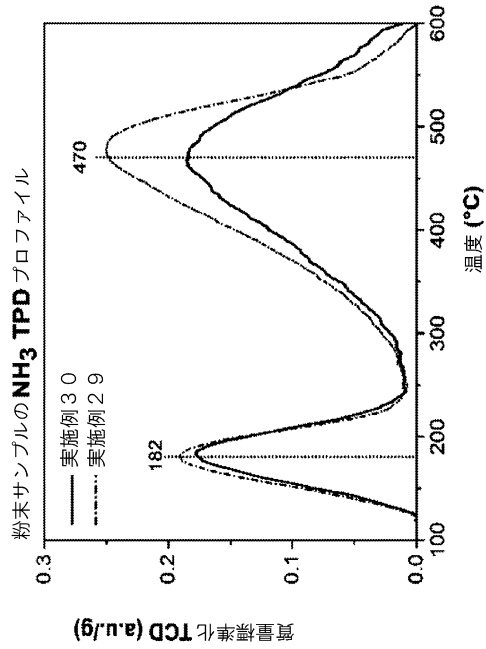


FIGURE 18B

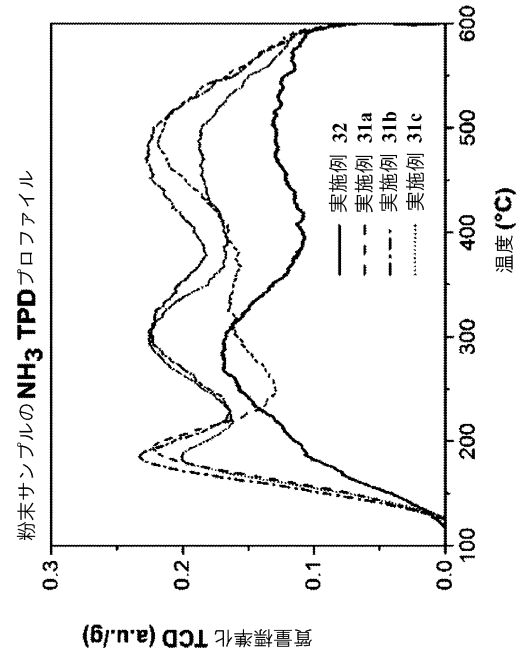
【図 19】



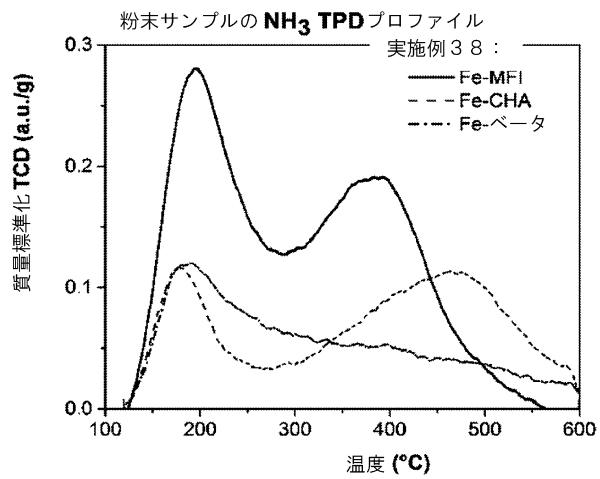
【図 20】



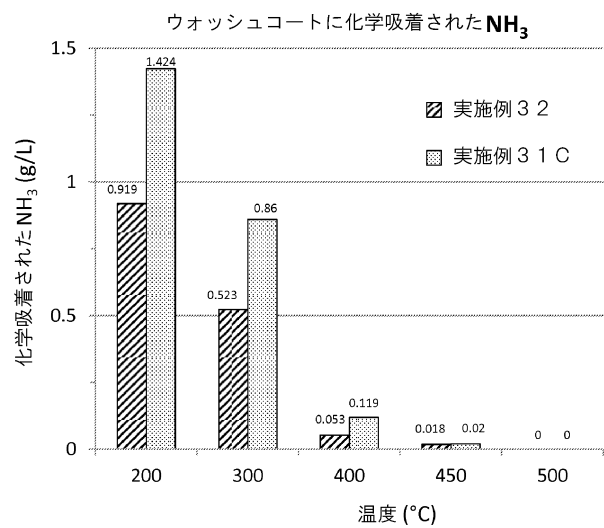
【図 21】



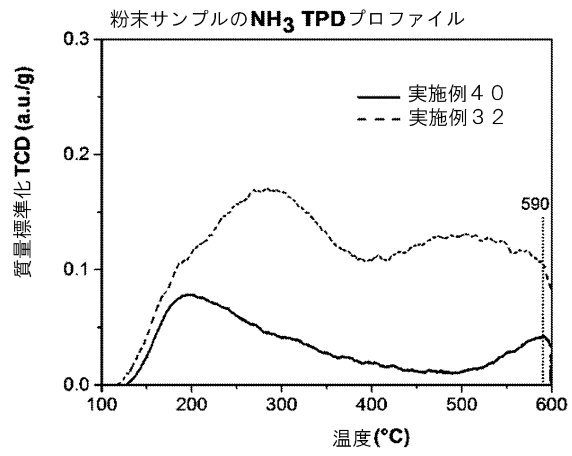
【図 22】



【図 23】



【図 2 4】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
**F 0 1 N 3/10 (2006.01)** F 0 1 N 3/08 B  
 F 0 1 N 3/10 A

(31)優先権主張番号 14/687,097

(32)優先日 平成27年4月15日(2015.4.15)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
 米国(US)

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 シャオフェン ヤン

アメリカ合衆国 ニュージャージー ハイランドパーク クローウェルズ ロード 3 2 6 シー

(72)発明者 ジョン ケイ. ホックムース

アメリカ合衆国 ニュージャージー ラリタン リヴァー パーク ドライブ 3 3 3

(72)発明者 ウェン・メイ シュエ

アメリカ合衆国 ニュージャージー デイトン ブラッサム サークル 9 1 2

(72)発明者 シャオミン ワン

アメリカ合衆国 ニュージャージー スプリングフィールド フォレスト ドライブ 1 ビー

(72)発明者 マシュー タイラー コードル

アメリカ合衆国 ニュージャージー ハミルトン ゲアリー ドライブ 9

(72)発明者 アーマド モイニ

アメリカ合衆国 ニュージャージー プリンストン カーター ロード 1 6 8

(72)発明者 ダスティン オー. ホロボー

アメリカ合衆国 ニュージャージー ユーイング ティンバーレイク ドライブ 2 3 5

(72)発明者 チー フー

アメリカ合衆国 オハイオ ソロン ウォーターベッパ サークル 6 8 6 0

(72)発明者 マイケル ブリーン

アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア エリー マーク ロード 9 9 0 4

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献 独国特許出願公開第102010055680(DE,A1)

特表2014-501691(JP,A)

特表平11-514282(JP,A)

米国特許出願公開第2013/0323164(US,A1)

国際公開第2013/064887(WO,A2)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4

B 0 1 D 5 3 / 8 6 - 5 3 / 9 0 , 5 3 / 9 4 - 5 3 / 9 6

C 0 1 B 3 9 / 4 8

F 0 1 N 3 / 0 8

F 0 1 N 3 / 1 0